

e) 71.

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND PHOTONSENSITIVE POLYMER

Publication number: JP2002056973 (A)

Publication date: 2002-02-22

Inventor(s): ICHINOSAWA AKIKO; SATO YOSHIHARU; OGATA TOMOYUKI +

Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP +

Classification:

- international: *C08F220/26; C08F220/34; C08K5/00; C08L101/06; H01L51/50; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/14; C08F220/00; C08K5/00; C08L101/00; H01L51/50; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/14; (IPC1-7): C08F220/26; C08F220/34; C08K5/00; C08L101/06; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/14*

- European:

Application number: JP20010062327 20010306

Priority number(s): JP20010062327 20010306; JP20000060045 20000306; JP20000158072 20000529

Abstract of JP 2002056973 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element having high color purity due to the utilization of coherence effect obtained by controlling the thickness of a resin layer, and to provide a photosensitive polymer pertinent to a formation of the resin layer. SOLUTION: The organic electroluminescent element has two or more of minimum luminous units emitting different colors from each other on a substrate, and each minimum luminous unit has a resin layer between a positive electrode and a negative electrode, and the thickness of each layer is different from each other in every color.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

e)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-56973

(P2002-56973A)

(43) 公開日 平成14年2月22日 (2002.2.22)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | データベース*(参考) |
|--------------------------------------|------|----------------|-------------|
| H 0 5 B 33/10 | | H 0 5 B 33/10 | 3 K 0 0 7 |
| C 0 8 F 220/26 | | C 0 8 F 220/26 | 4 J 0 0 2 |
| 220/34 | | 220/34 | 4 J 1 0 0 |
| C 0 8 K 5/00 | | C 0 8 K 5/00 | |
| C 0 8 L 101/06 | | C 0 8 L 101/06 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 70 頁) 最終頁に続く | | | |

| | | | |
|--------------|-----------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2001-62327(P2001-62327) | (71) 出願人 | 000003968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 |
| (22) 出願日 | 平成13年3月6日 (2001.3.6) | (72) 発明者 | 市野澤 晶子 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2000-60045(P2000-60045) | (72) 発明者 | 佐藤 佳晴 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内 |
| (32) 優先日 | 平成12年3月6日 (2000.3.6) | (74) 代理人 | 100103997 弁理士 長谷川 暁司 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2000-158072(P2000-158072) | | |
| (32) 優先日 | 平成12年5月29日 (2000.5.29) | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子および感光性高分子

(57) 【要約】

【課題】 樹脂層の膜厚を調節することにより光干渉効果を利用して、色純度の高い有機電界発光素子を提供する。また該樹脂層の形成に適した、感光性高分子を提供する。を提供する。

【解決手段】 基板上に、異なる発光色を示す2以上の最小発光単位を有し、各最小発光単位が陽極-陰極間に樹脂層を有し、該樹脂層の膜厚が色毎に異なることを特徴とする有機電界発光素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、異なる発光色を示す2つ以上の最小発光単位を有し、

各最小発光単位が、少なくとも陽極と陰極との間に、発光層および必要に応じて任意の層を有する積層構造となっており、

前記発光層または任意の層が、感光性組成物を用いて形成された樹脂層であり、

異なる発光色を示す最小発光単位間では、前記樹脂層の膜厚が異なることを特徴とする、有機電界発光素子。

【請求項2】 最小発光単位が、基板上に平面配置された青、緑、または赤の発光色を示すものである、請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 感光性組成物が、側鎖に感光性を有し、かつ主鎖または側鎖に電荷輸送性を有する感光性高分子を含有することを特徴とする、請求項1または2記載の有機電界発光素子。

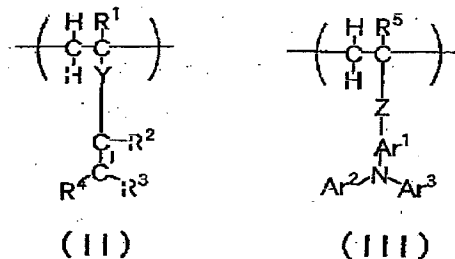
【請求項4】 電荷輸送性基が電子供与性基である、請求項3記載の有機電界発光素子。

【請求項5】 感光性基がエチレン性不飽和二重結合である、請求項3または4記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 感光性高分子の主鎖がビニル性重合体である、請求項3ないし5のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項7】 感光性高分子が、下記重合構造単位(I)および(III)を有することを特徴とする、請求項4ないし6のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【化1】



(式中、Ar¹は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を示し、Ar²およびAr³は各々独立して置換基を有していてもよい芳香族基を示し、R¹～R⁵は各々独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、または置換基を有していてもよい芳香族基を示す。YおよびZは直接結合あるいは2価の連結基を示す。)

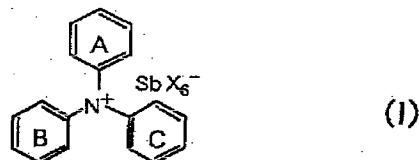
【請求項8】 感光性組成物が、更に電子受容性化合物を含有することを特徴とする、請求項4ないし7のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項9】 感光性高分子のイオン化ポテンシャルから、電子受容性化合物の電子親和力を引いた値が0.7 eV以下である、請求項8記載の有機電界発光素子。

【請求項10】 電子受容性化合物が、下記一般式

(I)で表される化合物である、請求項8または9記載の有機電界発光素子。

【化2】



(式中、Xはハロゲン原子を示し、環A、BおよびCは、各々独立して、置換基を有していてもよいフェニル基を表す。)

【請求項11】 基板上に、少なくとも陽極、陰極、および樹脂層を有する有機電界発光素子であり、該樹脂層が、感光性組成物を用いてパターン形成されており、該感光性組成物が、側鎖に感光性を有し、かつ主鎖または側鎖に電荷輸送性を有する感光性高分子を含有することを特徴とする、有機電界発光素子。

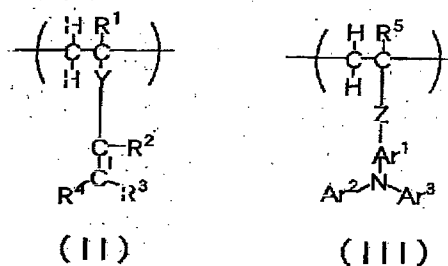
【請求項12】 電荷輸送性基が電子供与性基である、請求項11記載の有機電界発光素子。

【請求項13】 感光性基がエチレン性不飽和二重結合である、請求項11または12記載の有機電界発光素子。

【請求項14】 感光性高分子の主鎖がビニル性重合体である、請求項11ないし13のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項15】 感光性高分子が、下記重合構造単位(II)および(III)を有することを特徴とする、請求項12ないし14のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【化3】



(式中、Ar¹は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を示し、Ar²およびAr³は各々独立して置換基を有していてもよい芳香族基を示し、R¹～R⁵は各々独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、または置換基を有していてもよい芳香族基を示す。YおよびZは直接結合あるいは2価の連結基を示す。)

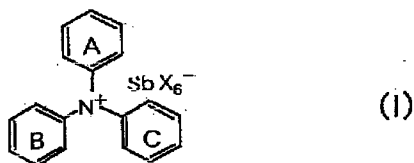
【請求項16】 感光性組成物が、更に電子受容性化合物を含有することを特徴とする、請求項12ないし15のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項17】 感光性高分子のイオン化ポテンシャル

から、電子受容性化合物の電子親和力を引いた値が0.7 eV以下である、請求項16記載の有機電界発光素子。

【請求項18】 電子受容性化合物が、下記一般式(I)で表される化合物である、請求項16または17記載の有機電界発光素子。

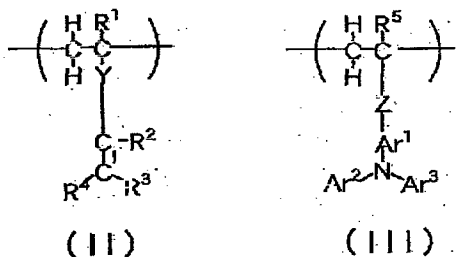
【化4】



(式中、Xはハロゲン原子を示し、環A、BおよびCは、各々独立して、置換基を有していても良いフェニル基を表す。)

【請求項19】 下記重合構造単位(II)および(III)を有する、感光性高分子。

【化5】



(式中、Ar¹は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を示し、Ar²およびAr³は各々独立して置換基を有していてもよい芳香族基を示し、R¹～R⁵は各々独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、または置換基を有していてもよい芳香族基を示す。YおよびZは直接結合あるいは2価の連結基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子及び新規な感光性高分子に関するものである。詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する、薄膜型デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドーパしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要(50～1000Hz)、
- 2) 駆動電圧が高い(～200V)、
- 3) フルカラー化が困難(特に青色)、

4) 周辺駆動回路のコストが高い、
という問題点を有している。

【0003】近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発(Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

【0004】上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ(p-フェニレンビニレン)(Nature, 347巻, 539頁, 1990年他)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン](Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁, 1991年他)、ポリ(3-アルキルチオフェン)(Jpn. J. Appl. Phys., 30巻, L1938頁, 1991年他)等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子(応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年)の開発も行われている。

【0005】有機電界発光素子を用いたフルカラーまたはマルチカラーディスプレイにとって重要な課題の一つが、素子の発光色純度の改善である。色純度の改善に光干渉効果を利用することが報告されている(Synthetic Metals, 111-112巻, 1頁, 2000年)。光干渉効果を用いて色純度を改善するためには、各色最小発光単位、例えば一つの画素を形成するRGB各サブピクセル毎に、光路長、すなわち膜厚を最適化する必要がある。

【0006】図1に光干渉効果の原理を示す。発光層を出た光と、発光層を出た後ITO/ガラス界面で反射された光が、相互に干渉する。図1に示す構造の場合、ITO/ガラス基板界面での反射を考えると、直接光と反射光の光学的距離の差Lとすると、干渉条件は以下の式で表される：

$$2L = m\lambda / 2$$

ここで、 $L = L_2 n_2 + L_3 n_3$

n_2 ：正孔輸送層の屈折率

n_3 ：ITOの屈折率

λ ：発光波長

m ：整数

また、3原色に対応する発光波長における、有機層、ITO電極層、ガラス基板の屈折率分散の値を下表に示す。

【0007】

【表1】

| 層 | 460nm | 520nm | 625nm |
|-----|-------|-------|-------|
| 有機 | 1.83 | 1.76 | 1.72 |
| ITO | 2.00 | 1.94 | 1.83 |
| ガラス | 1.525 | 1.520 | 1.515 |

【0008】(なお本発明において、「有機層」とは「陽極-陰極間に存在する有機化合物からなる層」全般を意味し、例えば後述する発光層や正孔注入層などがこれにあたる。)

図2に、青(460nm)、緑(520nm)、赤(625nm)の各三原色に対応する発光波長において、ITOの膜厚を100nmとして計算した光干渉特性の結果を示す。図2から、この技術の問題点として、以下の点が挙げられる:

1. 素子の最適膜厚が発光色で異なる: 例えば青色の発光強度が極大値となる正孔輸送層膜厚において、赤色の発光強度は極小値となる。

【0009】2. 図3から明らかなように、青色および緑色の発光波長において、発光強度が極大値となる最初の正孔輸送層膜厚は50nm以下となり、素子の短絡可能性を考えると実用的な膜厚ではない。次に発光強度が極大値となる正孔輸送層の膜厚は150nm程度であり、現状の正孔輸送材料の導電率では駆動電圧増加を引き起こすおそれがある。

【0010】3. 通常は、シャドーマスクを用いた蒸着工程により画素を形成するため、マルチカラーもしくはフルカラーディスプレイに適用する場合、サブピクセル毎に蒸着膜厚を変えねばならず、蒸着プロセスに手間がかかる。

4. シャドーマスクを用いてサブピクセルのパターニングを行う場合、機械的なマスクの位置合わせ精度に限界(約5ミクロン)がある。このため、高精細なパターニングに限界があり、また有効画素面積が減少する。

【0011】発光色純度の改善に加え、有機電界発光素子をフラットパネル・ディスプレイやバックライト等の光源に応用するためには、素子の信頼性を十分に確保する必要がある。しかしながら、従来の有機電界発光素子では耐熱性が不十分であり、素子の環境温度やプロセス温度の上昇により、電流-電圧特性が高電圧側にシフトしたり、素子駆動時の局所的なジュール発熱により寿命が低下したり、非発光部分(ダークスポット)の発生及び増加等の劣化が避けられなかった。

【0012】これらの不安定性の原因はいくつか存在するが、劣化の主要原因は、有機層の薄膜形状の劣化であ

る。この薄膜形状の劣化は、素子駆動時の発熱等による温度上昇により生じる、有機非晶質薄膜の結晶化(または凝集)等に起因すると考えられている。この耐熱性の低さは、主に材料のガラス転移温度(以下Tgと略す)の低さに由来すると考えられる。低分子量(分子量が400から600程度)の化合物、特に正孔輸送材料については、融点が低く対称性が高いものが多い。例えばN,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(通常TPDと呼ばれる)のTgは60℃、スターバースト型芳香族トリアミンのTgは75℃(J. Phys. Chem., 97巻, 6240頁, 1993年)、また、 α -ナフチル基を導入した4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルのTgは96℃(電子情報通信学会技術研究報告, OME95-54, 1995年)であり、いずれも対称性が高い構造である。これらの芳香族アミン化合物から形成される有機非晶質薄膜は、温度上昇により結晶化したり、正孔輸送層と発光層の2層型素子構造において相互拡散現象を起こしたりする。この結果、素子の発光特性、特に、輝度低下や駆動電圧の増加等の劣化現象が現われ、最終的には駆動寿命の低下につながる。また、素子の駆動時以外でも、素子作製時において、蒸着、ベーキング(アニール)、配線、封止等の工程で温度上昇が見込まれるので、一般にTgは高いことが望ましい。

【0013】一方、低分子量化合物の代わりに高分子材料を用いて、有機電界発光素子の正孔輸送層を形成する試みも行われている。例えばポリビニルカルバゾール(電子情報通信学会技術研究報告, OME90-38, 1990年)、ポリシラン(Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年)、ポリフォスファゼン(第42回高分子学会年次大会, I-8-07及びI-8-08, 1993年)等が報告されている。

【0014】しかし、ポリビニルカルバゾールは200℃と高いTgを有するものの、正孔をトラップする等の問題があり耐久性は低い。ポリシランは光劣化等により駆動寿命が数秒と短い。ポリフォスファゼンはイオン化ポテンシャルが高く、従来の芳香族ジアミンを凌ぐ特性は示していない。この他に、芳香族ジアミン化合物をポリカーボネートやPMMAに30から80重量%分散させた正孔

輸送層も検討されているが (Jpn. J. Appl. Phys., 31 巻, L960頁, 1992年)、低分子化合物が可塑剤として作用しT_gを下げ、素子特性も芳香族ジアミン化合物を単独で使用した場合と比較して低下している。

【0015】また、正孔輸送性ポリマーである芳香族ジアミン含有ポリエーテルでは、200℃を越えるT_gを持つものが開示されているが、素子の発光特性および安定性は十分ではない (特開平9-188756号公報参照)。この他、架橋構造を持つ有機バインダー中に、正孔輸送材料が分散された正孔輸送膜の報告 (特開平7-235379号公報) がある。この場合、膜中に分散される正孔輸送材料が少ないと正孔輸送性が不十分であり、逆に割合が大きくなってしまふと可塑剤の様に働いて膜全体の耐久性や熱特性が下がり、正孔輸送材料の凝集、結晶化のおそれがある。さらに、バインダーと正孔輸送材料の相溶性を確保することも要求され、材料に対する制約が増えるため、実用上困難となる。

【0016】このように、有機バインダー中に正孔輸送材料を分散させる方法では、十分な特性を出すには至っていない。更に、従来の有機電界発光素子において、駆動電圧の上昇を抑えることも重要な課題であり、それには陽極と正孔輸送層のコンタクトが重要である。そこで、陽極と正孔輸送層のコンタクトを向上させるため、両層の間に正孔注入層を設けることが提案されている。正孔注入層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成できること、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高いことが挙げられる。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

【0017】この様な材料としては種々のものが検討されており、例えばポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物 (特開昭63-295695号公報)、スターバスト型芳香族トリアミン (特開平4-308688号公報)、ポリチエニレンビニレンやポリ-p-フェニレンビニレン (特開平4-145192号公報)、ポリアニリン (Appl. Phys. Lett., 64 巻, 1245 頁, 1994年) 等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜 (特開平8-31573号公報) や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物 (第43回応用物理学関係連合講演会, 27a-SY-9, 1996年) などが報告されている。

【0018】しかしながら、ポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物を正孔注入層として用いた場合、これらの膜自体による光吸収のために、素子の発光スペクトルが変化したり、外観上着色して素子が透明でなくなるという問題がある。スターバスト型芳香族トリアミンは、イオン化ポテンシャルが低く透明性がよいという利点はあるものの、ガラス転移点や融点が低いために耐熱性に劣り、連続駆動時の局所加熱に対する安定性が悪く、輝度低下や電圧上昇が問題になる。

【0019】ポリチエニレンビニレン、ポリ-p-フェニレンビニレン、ポリアニリン等の共役系ポリマーでは、可溶性が不十分であるため、製造プロセス上の問題がある。上記の問題を改善するために、正孔輸送性ポリマーと電子受容性化合物の混合物を用いて、正孔注入層を形成することにより、低電圧駆動が可能なが開示されている (特開2000-36390号公報)。しかしながら、この方法では、スピンコートやディップコートにより、該正孔注入層が形成されるため、電極取り出し端子部にも成膜される。従って、実際のパネル作製工程において、外部回路とのコンタクト形成に課題を残している。

【0020】真空蒸着法により、低分子の正孔輸送材料と電子受容性化合物とからなる正孔注入層を形成することも開示されているが (特開平11-251067号公報)、電子受容性化合物が熱分解したり、真空蒸着装置内を腐食させる等の弊害がある。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】上述の理由から、有機電界発光素子は実用化に向けて、色純度および素子の安定性の改善に大きな問題を抱えているのが実状である。有機電界発光素子の駆動時における電圧が高く、耐熱性を含めた安定性や発光特性が不安定なことは、ファクシミリ、複写機、液晶ディスプレイのバックライト等の光源としては大きな問題であり、色純度が低いことはフルカラー・ディスプレイ等の表示素子としても望ましくない特性である。特に、車載用表示への応用を考える上では深刻である。

【0022】本発明者は上記実状に鑑み、鋭意検討した結果、導電性を有する樹脂層を用い、該層の膜厚を調整することにより、素子の駆動電圧の上昇を伴わずに、各色毎に、光干渉効果が最大となる素子を形成することができるを見出した。また、感光性基と電子供与性基双方を同一分子内に有する高分子は熱特性や耐久性、正孔輸送性がそれぞれ優れていることを見出し、この高分子を用いることにより、前記膜厚調整を容易に行える上、素子の安定性に関する上記課題をも解決することができるを見出し、本発明を完成するに至った。

【0023】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明の要旨は、基板上に、異なる発光色を示す2つ以上の最小発光単位を有し、各最小発光単位が、少なくとも陽極と陰極との間に、発光層および必要に応じて任意の層を有する積層構造となっており、前記発光層または任意の層が、感光性組成物を用いて形成された樹脂層であり、異なる発光色を示す最小発光単位間では、前記樹脂層の膜厚が異なることを特徴とする、有機電界発光素子に存する。

【0024】また本発明の要旨は基板上に、少なくとも陽極、陰極、および樹脂層を有する有機電界発光素子であり、該樹脂層が感光性組成物を用いてパターン形成さ

れており、該感光性組成物が、側鎖に感光性基を有し、かつ主鎖または側鎖に電荷輸送性基を有する感光性高分子を含有することを特徴とする、有機電界発光素子に存する。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明は、素子中に設けられた樹脂層の厚みを調整することにより、効果的に各最小発光単位の色純度を改善する。今、有機電界発光素子で標準的に用いられる8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体にて形成された発光層を有し、図1に示す構造の有機電界発光素子において、光干渉効果を導入した結果を図3に示す。

【0026】ITOの膜厚は100nmとし、波長520nmに対する干渉効果を極大化させると正孔輸送層膜厚は180nmとなる。通常、光干渉効果を考慮しない素子において、正孔輸送層の膜厚は70nm程度である。これら異なる膜厚の正孔輸送層を有する素子の、発光スペクトルを図3に示す。干渉効果を考慮し、膜厚を最適化した素子では、最適化しない素子と比べて長波長側の発光部分が減少し、スペクトルの半値幅が狭まっている。CIE色度座標の値も、膜厚70nmの正孔輸送層をもつ素子が(0.347, 0.536)であるのに対し、膜厚180nmの正孔輸送層をもつ素子では(0.310, 0.562)であり、黄緑色領域から緑色領域へと改善されている。

【0027】原理的には、この光干渉効果を用いた手法を、赤色発光や青色発光に適用することは可能であり、フルカラーディスプレイの実現に有効な方法であると言える。ここでは、RGBの3色の最小発光単位を設ける場合を例に説明したが、同一基板上に2色以上の最小発光単位を有する有機電界発光素子であれば、本発明の効果は生かされる。色もRGB以外であっても、もちろんかまわない。

【0028】なお、一般的な有機化合物(低分子および高分子)の抵抗率は $10^9 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。このような材料を用いて本発明の樹脂層を形成した場合、層が厚いと、前述したように素子の駆動電圧が高くなるおそれがある。よって樹脂層の抵抗率は $10^4 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であることが好ましい。このような有機電界発光素子は、側鎖に感光性基を有し、かつ主鎖または側鎖に電荷輸送性基を有する感光性高分子を含んだ感光性組成物を用いることにより、容易に製造することができる。

【0029】例えば、

- 1) 感光性組成物の塗布工程、
 - 2) 最小発光単位形成用フォトマスクを介して、塗布膜に光照射する工程(露光工程)、
 - 3) 未硬化部分を除去する現像工程
- を繰り返してパターンニングすることにより、各色最小発光単位に順次樹脂層を形成する。1)の塗布工程で、最

小発光単位各色につき最適の膜厚を選択することにより、色毎に膜厚の異なる樹脂層を形成することができる。具体的には、例えば塗布液の濃度(粘度)やスピンコーターの回転数を色毎に調節すればよい。

【0030】このように、色毎にパターン形成された樹脂層は、陽極と陰極の間に直接、または必要に応じて設けられた任意の層を介して挟持される。該樹脂層は発光層として、または必要に応じて陽極-陰極間に設けられる任意の層として使用される。中でも該層を、発光層として、または陽極と発光層との間に、正孔注入・輸送性の層として設けられた構造が好ましい。正孔注入・輸送性の層として設けた構造が、最も好ましい。

【0031】本発明において使用する感光性組成物は、光硬化型でも光可溶化型でも良いが、好ましくは光硬化型であり、以下、光硬化型について説明する。光硬化型の感光性組成物を用いて形成された層は、光架橋などにより硬化・不溶化し、層の耐久性を向上させると共に、不溶化しなかった部分を溶媒などで除去することにより、層のパターンニングが可能になり、素子作製プロセスが簡便になる。

【0032】また本発明の感光性高分子は、同一分子中に電荷輸送性基を有し、該電荷輸送性基は電子供与性でも電子受容性でもかまわないが、通常電子供与性である。以下、電子供与性基を有する場合について説明する。本発明の感光性高分子は、同一分子中に電子供与性基を含有することから自身が正孔輸送性を有するため、通常の感光性樹脂を含む組成物に、電子供与性の化合物を分散させて形成された層(以下、分散型で形成された膜、と称す)を用いる場合と異なり、製膜性により組成比(組成物中の感光性基と電子供与性基の割合)が限定されないで、正孔輸送性を高く保つことが出来る。さらに、同じ層中に電子受容性化合物を含有させることにより、層の導電性を高め、素子の低電圧化が出来る。

【0033】つまり、本発明の樹脂層形成用組成物として、同一分子内に光架橋性基(感光性基)と正孔輸送性基(電子供与性基)を有する感光性高分子を用いることにより、パターン形成による最小発光単位の形成と正孔輸送の二つの役割を一材料で果たすことが出来、特性を十分に発揮することが出来る。更に本発明の、感光性組成物を用いて製膜され光照射によりパターンニングして得られた層は、溶剤に不要である。従って該層の上に、溶剤を使用した塗布法にて層を形成することが可能である。低分子化合物を主成分とする層は溶剤に可溶であるため、電極上に1つ以上層を設けた上に、高分子化合物を主成分とする層を積層することができなかった。しかし本発明の有機電界発光素子の場合、感光性組成物を用いて形成された樹脂層の上には、更に高分子系の層を形成することが可能であるため、例えば高分子系の発光層を使用することも可能である。よって、有機電界発光素子の材料の選択の幅が広がり、素子設計の自由度が増す

ため好ましい。

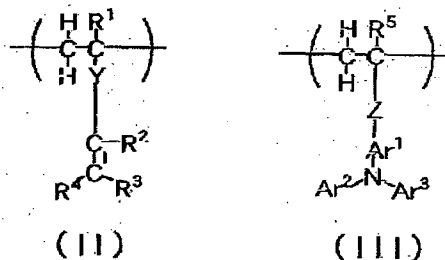
【0034】本発明の感光性高分子における感光性基としては、該感光性基を有する高分子が露光により硬化又は可溶化する作用を発現する基であればよい。これに限定されるものではないが、例えばフォトレジストなどに用いられている感光性基が挙げられ、光重合型、光二量化型、光分解型などがある。中でも、ガス発生や体積収縮がないため、光重合型、光二量化型等が好ましい。特に、シンナモイル基、シンナミリデン基、ビニル基、アクリロイル基などのエチレン性不飽和二重結合を含む基が好ましい。

【0035】ここで電子供与性基とは、共鳴効果や誘起効果によって相手に電子を与え、正孔が生じる基を表し、ハメットの規則における置換基定数 σ が $\sigma < 0$ である傾向があるものである。これに対し、電子受容性基とは相手から電子を引きつける基であり、 $\sigma > 0$ である傾向があるものを指す。本発明の感光性高分子における電子供与性基としては、これに限定されるものではないが、例えばアルキル基、アルコキシ基、第1、2、3級アミノ基を有する基が挙げられる。電子供与性基は感光性高分子の主鎖に含まれていても、側鎖として有していてもよいが、好ましくは側鎖として、2価の芳香族基を介して主鎖に結合している場合である。特に好ましくは、第1、2または3級アミノ基を有する基が2価の芳香族基を介して主鎖に結合している場合である。

【0036】本発明の感光性高分子の主鎖としてはビニル性重合体が好ましく、中でも下記重合構造単位(II)および(III)を有する共重合体が特に好ましい。

【0037】

【化6】



【0038】(式中、 Ar^1 は、置換基を有していてもよい2価の芳香族基を示し、 Ar^2 および Ar^3 は各々独立して置換基を有していてもよい芳香族基を示し、 $R^1 \sim R^5$ は各々独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または芳香族基を示す。YおよびZは直接結合あるいは2価の連結基を示す。)

本発明の有機電界発光素子における樹脂層を、発光層として用いる場合は、必要に応じて蛍光色素をも含む層としてもよい。

【0039】次に、本発明の感光性組成物を用いて形成された層を、正孔注入・輸送性の層として使用する場合

について説明する。一般に、正孔注入・輸送性の層形成材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高いこと、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが挙げられる。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。

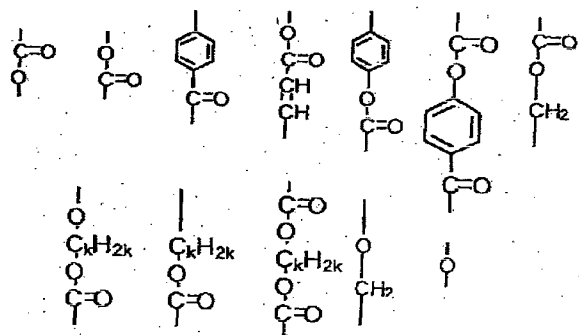
【0040】本発明の前記重合構造単位(II)及び(III)を有する感光性高分子において、好ましくは、 Ar^1 は置換基を有していてもよい2価のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環またはビフェニル基を示し、前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～7のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基を示す。前記置換基として、より好ましくは炭素数1～3のアルキル基が、特に好ましくはメチル基が挙げられる。

【0041】 Ar^2 および Ar^3 は、好ましくは、各々独立して置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基またはビフェニル基を示し、前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～7のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数2～7のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基などのジアリールアミノ基を示す。

【0042】 R^1 から R^5 は、各々独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、または置換基を有していてもよい芳香族基である。アルキル基の置換基としてはメトキシ基又はフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子が挙げられ、また芳香族基の置換基としてはメチル基、メトキシ基、又はフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子が挙げられる。

【0043】 $R^1 \sim R^5$ として好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；フェニル基、ナフチル基、アントリル基、トリル基等の芳香族環基、特に好ましくはアリール基を示す。Y及びZは、直接結合、あるいは2価の連結基を示す。連結基としては、 $-CR_2=CR_3R_4$ 基に対し、 $-CO-$ 基または $-CR=CR'-$ 基(R, R' は任意)で結合している基が、両基間で共役系を形成するため好ましい。連結

基として、具体的には以下に示す基が挙げられる。kは1以上の整数を表し、好ましくは1～4である。



【0045】1分子中における(II)構造と(III)構造の割合は、主に(II)構造に起因する感光性および主に(III)構造に起因する正孔輸送性の高低により異なるが、通常1：9～9：1である。本発明の一般式(II)及び(III)で表される重合構造単位を有する感光性高分子は、該重合構造単位を有していれば、本発明の性能を阻害しない範囲で、他のラジカル重合性のモノマー由来の繰り返し単位を有していても良く、また一般式(I)及び(III)に相当する複数種の重合構造単位を含んでいても良い。一般に、(II)構造や(III)構造以外の繰り返し単位は、多く含むすぎると感光性高分子の光硬化性や正孔輸送性が低下することから、モノマー換算で1分子中に50モル%以下、好ましくは20モル%以下、更に好ましくは0モル%である。

【0046】なお、感光性高分子の重量平均分子量に特

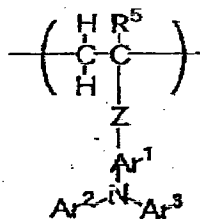
に制限はないが、通常1,000～1,000,000程度である。車載表示用の応用を考えた場合、素子には90℃以上の耐熱性が要求される。このため本発明の感光性高分子としては90℃以上のT_gを有するものが好ましい。本発明の感光性高分子は、例えば、電子供与性基置換のビニルモノマーと、感光性基置換のビニルモノマーとを、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などの公知の光重合開始剤を用いて、トルエンなどの有機溶媒中でラジカル共重合することにより合成される。

【0047】前記一般式(II)及び(III)で表される重合構造単位の、好ましい具体例を表1および表2に示すが、これらに限定するものではない。

【0048】

【表2】

表-1








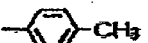


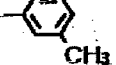


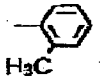




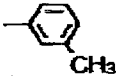
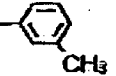


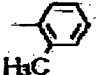








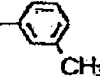
| 番号 | Ar ¹ | Ar ² | Ar ³ | Z | R ⁵ |
|------|---|---|---|------|----------------|
| (1) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (2) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (3) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (4) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (5) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (6) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (7) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (8) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (9) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (10) |  |  |  | 直接結合 | -H |

表-1 (つづき)

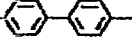


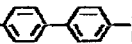
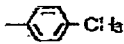
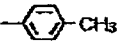
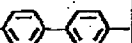
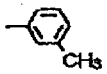
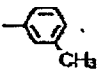
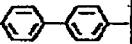






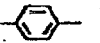

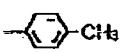









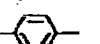
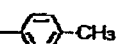
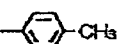

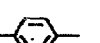
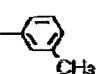
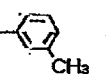





| 番号 | Ar ¹ | Ar ² | Ar ³ | Z | R ⁵ |
|------|---|---|--|---|----------------|
| (11) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (12) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (13) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (14) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (15) |  |  |  |  | -H |
| (16) |  |  |  |  | -H |
| (17) |  |  |  |  | -H |
| (18) |  |  |  |  | -H |
| (19) |  |  |  |  | -H |
| (20) |  |  |  |  | -H |
| (21) |  |  |  |  | -H |

表-1 (つづき)

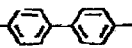



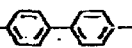

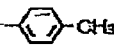

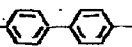



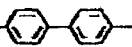





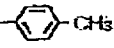

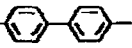



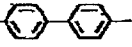









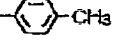



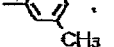

| 番号 | Ar ¹ | Ar ² | Ar ³ | Z | R ⁵ |
|------|---|---|---|---|------------------|
| (22) |  |  |  |  | -H |
| (23) |  |  |  |  | -H |
| (24) |  |  |  |  | -H |
| (25) |  |  |  |  | -H |
| (26) |  |  |  |  | -H |
| (27) |  |  |  |  | -H |
| (28) |  |  |  |  | -H |
| (29) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (30) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (31) |  |  |  |  | -CH ₃ |

表-1 (つづき)






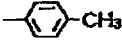
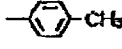


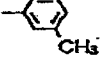






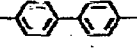



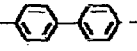

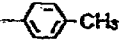

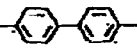



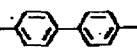




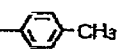
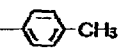

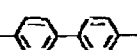



| 番号 | Ar ¹ | Ar ² | Ar ³ | Z | R ⁵ |
|------|---|---|---|---|------------------|
| (32) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (33) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (34) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (35) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (36) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (37) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (38) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (39) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (40) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (41) |  |  |  |  | -CH ₃ |

表-1 (つづき)

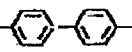




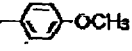
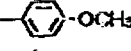


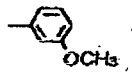
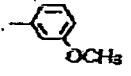

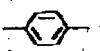
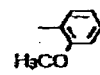


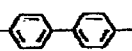
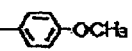
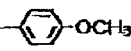

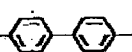
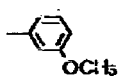
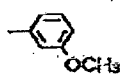


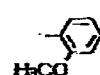



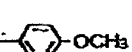
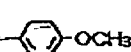

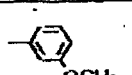
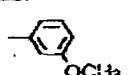

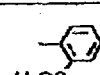

| 番号 | Ar ¹ | Ar ² | Ar ³ | Z | R ⁵ |
|------|---|---|---|---|------------------|
| (42) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (43) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (44) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (45) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (46) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (47) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (48) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (49) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (50) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (51) |  |  |  | 直接結合 | -H |

表-1 (つづき)


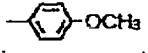
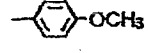
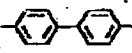


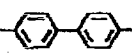
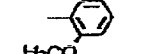
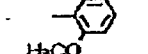

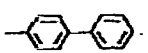
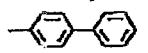

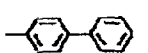
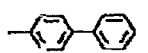


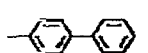

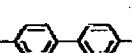
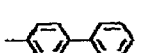
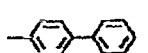


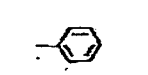
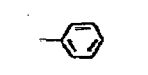
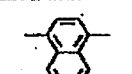
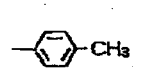
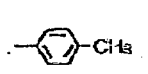

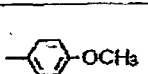
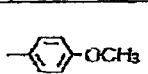
| 番号 | Ar ¹ | Ar ² | Ar ³ | Z | R ⁵ |
|------|---|---|---|---|------------------|
| (52) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (53) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (54) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (55) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (56) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (57) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (58) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (59) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (60) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (61) |  |  |  | 直接結合 | -H |

表-1 (つづき)










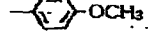
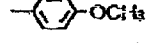


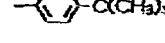
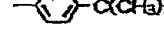

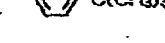





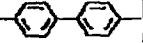
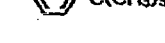








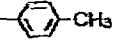
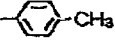




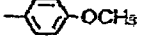


| 番号 | Ar ¹ | Ar ² | Ar ³ | Z | R ⁵ |
|------|---|---|--|---|---|
| (62) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (63) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (64) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (65) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (66) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (67) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (68) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (69) |  |  |  |  |  |
| (70) |  |  |  |  |  |
| (71) |  |  |  |  |  |

表-1. (つづき)



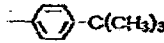







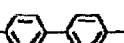
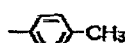
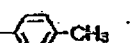







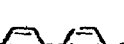















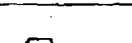




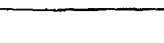
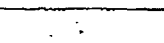








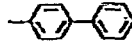










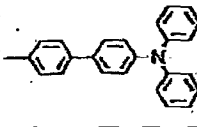




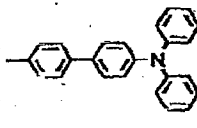




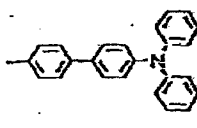




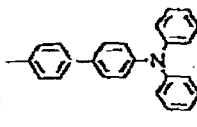



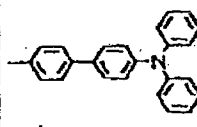



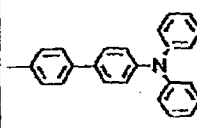

| 番号 | Ar ¹ | Ar ² | Ar ³ | Z | R ⁵ |
|------|---|---|--|---|---|
| (72) |  |  |  |  |  |
| (73) |  |  |  |  |  |
| (74) |  |  |  |  |  |
| (75) |  |  |  |  |  |
| (76) |  |  |  |  |  |
| (77) |  |  |  |  |  |
| (78) |  |  |  |  |  |
| (79) |  |  |  |  |  |
| (80) |  |  |  |  |  |
| (81) |  |  |  |  |  |

表-1 (つづき)

| 番号 | Ar ¹ | Ar ² | Ar ³ | Z | R ⁵ |
|------|---|---|--|---|---|
| (82) |  |  |  |  |  |
| (83) |  |  |  |  |  |
| (84) |  |  |  |  |  |
| (85) |  |  |  |  |  |
| (86) |  |  |  |  |  |
| (87) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (88) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (89) |  |  |  |  | -CH ₃ |

【0057】

【表11】

表-1 (つづき)



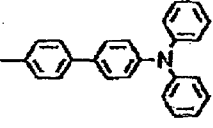
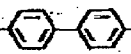

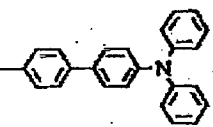


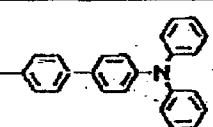


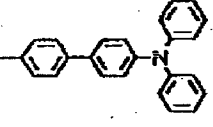




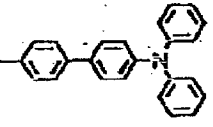



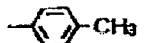
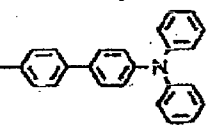



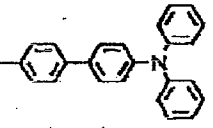

| 番号 | Ar ¹ | Ar ² | Ar ³ | Z | R ⁵ |
|------|---|---|--|---|---|
| (90) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (91) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (92) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (93) |  |  |  |  |  |
| (94) |  |  |  |  |  |
| (95) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (96) |  |  |  |  | -CH ₃ |

表-1 (つづき)



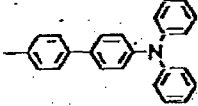

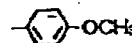
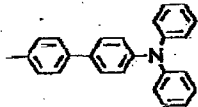
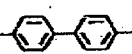
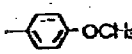
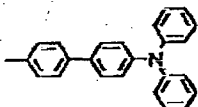
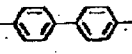

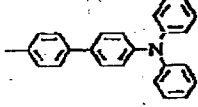
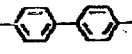
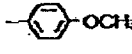
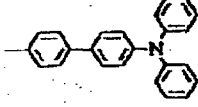


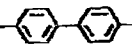

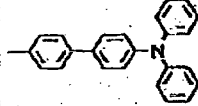


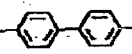
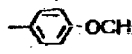
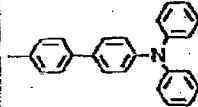

| 番号 | Ar ¹ | Ar ² | Ar ³ | Z | R ⁵ |
|-------|---|---|--|---|---|
| (97) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (98) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (99) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (100) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (101) |  |  |  |  |  |
| (102) |  |  |  |  |  |
| (103) |  |  |  |  | -CH ₃ |

表-1 (つづき)

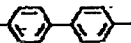
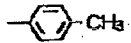
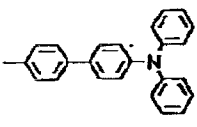



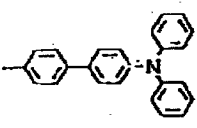

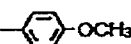
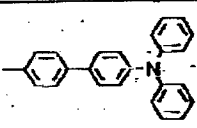
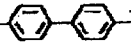
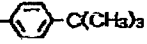
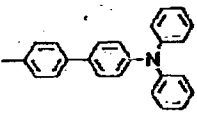

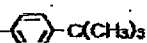
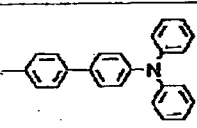



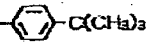
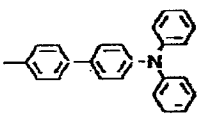


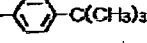
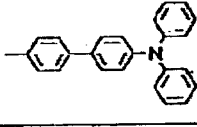

| 番号 | Ar ¹ | Ar ² | Ar ³ | Z | R ⁵ |
|-------|---|---|--|---|---|
| (104) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (105) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (106) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (107) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (108) |  |  |  |  |  |
| (109) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (110) |  |  |  |  | -CH ₃ |

表-1 (つづき)


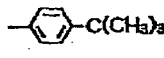
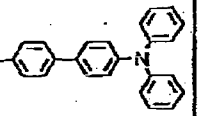



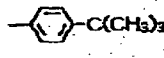
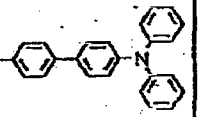

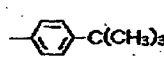
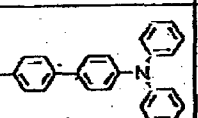

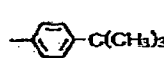
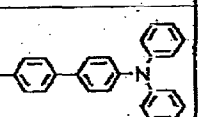


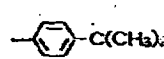
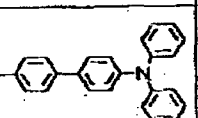



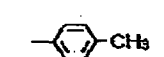
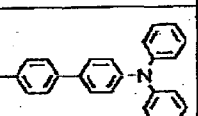



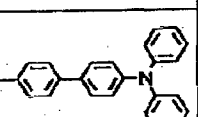



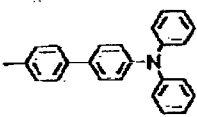



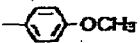
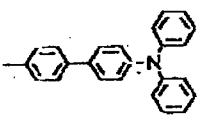




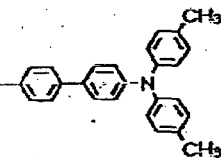


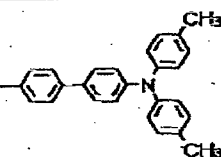



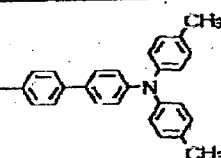


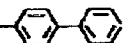

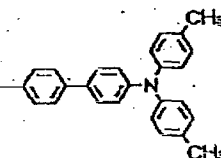
| 番号 | Ar ¹ | Ar ² | Ar ³ | Z | R ⁵ |
|-------|---|---|--|---|--|
| (111) |  |  |  |  |  |
| (112) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (113) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (114) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (115) |  |  |  |  |  |
| (116) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (117) |  |  |  |  | -CH ₃ |

表-1 (つづき)

| 番号 | Ar ¹ | Ar ² | Ar ³ | Z | R ⁵ |
|-------|---|---|--|---|---|
| (118) |  |  |  |  |  |
| (119) |  |  |  |  |  |
| (120) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (121) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (122) |  |  |  |  |  |
| (123) |  |  |  | 直接結合 | -H |

【0062】

【表16】

表-1 (つづき)



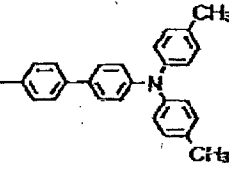



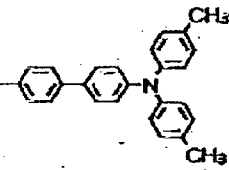


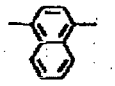

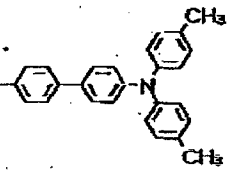
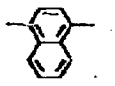

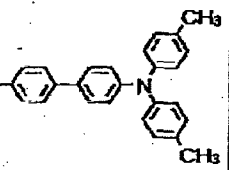



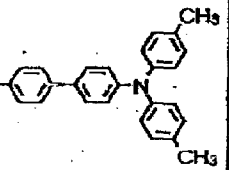




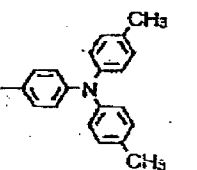
| 番号 | Ar ¹ | Ar ² | Ar ³ | Z | R ⁵ |
|-------|---|---|--|---|---|
| (124) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (125) |  |  |  |  |  |
| (126) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (127) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (128) |  |  |  |  |  |
| (129) |  |  |  | 直接結合 | -H |

表-1 (つづき)



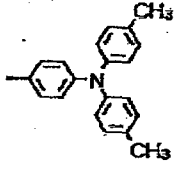



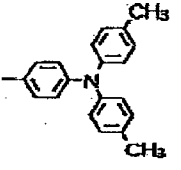




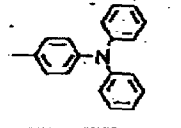


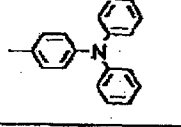



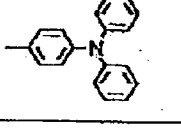




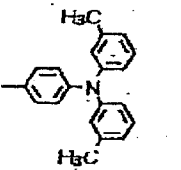
| 番号 | Ar ¹ | Ar ² | Ar ³ | Z | R ⁵ |
|-------|---|---|--|---|---|
| (130) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (131) |  |  |  |  |  |
| (132) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (133) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (134) |  |  |  |  |  |
| (135) |  |  |  | 直接結合 | -H |

表-1 (つづき)



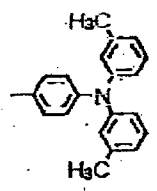



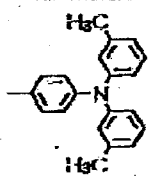



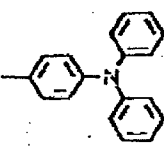
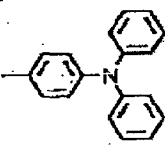

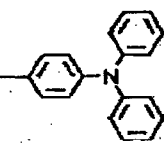
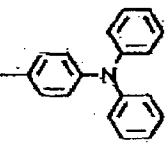


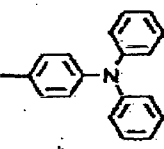
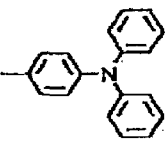



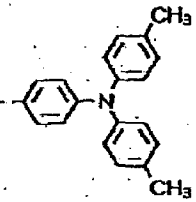
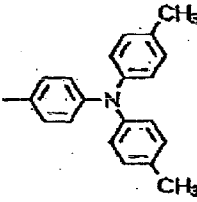

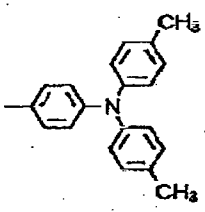
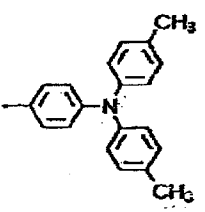


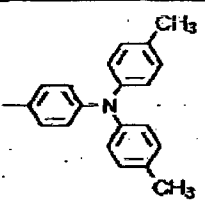
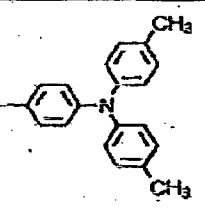



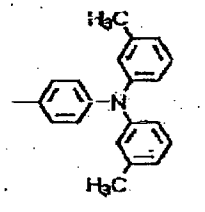
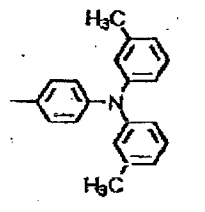

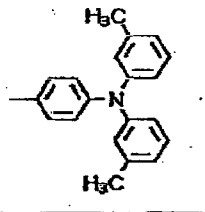
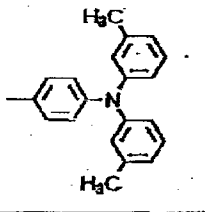


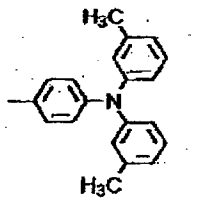
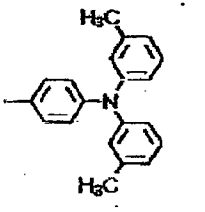


| 番号 | Ar ¹ | Ar ² | Ar ³ | Z | R ⁵ |
|-------|---|---|--|---|---|
| (136) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (137) |  |  |  |  |  |
| (138) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (139) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (140) |  |  |  |  |  |
| (141) |  |  |  | 直接結合 | -H |

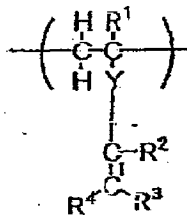
表-1 (つづき)

| 番号 | Ar ¹ | Ar ² | Ar ³ | Z | R ⁵ |
|-------|---|---|--|---|---|
| (142) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (143) |  |  |  |  |  |
| (144) |  |  |  | 直接結合 | -H |
| (145) |  |  |  |  | -CH ₃ |
| (146) |  |  |  |  |  |

【0066】

【表20】

表-2







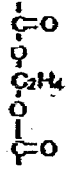

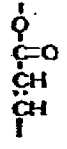



| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|---|
| (147) |  | -H | -H | -H |  |
| (148) |  | -H | -H | -H |  |
| (149) |  | -H | -H | -H |  |
| (150) |  | -H | -H | -H |  |
| (151) |  | -H | -H | -H |  |





表-2 (つづき)

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|------------------|----------------|----------------|----------------|
| (152) | | -H | -H | -H | |
| (153) | | -H | -H | -H | |
| (154) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (155) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (156) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (157) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (158) | | -CH ₃ | -H | -H | |

表-2 (つづき)

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|------------------|----------------|----------------|----------------|
| (159) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (160) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (161) | | | -H | -H | |
| (162) | | | -H | -H | |
| (163) | | | -H | -H | |
| (164) | | | -H | -H | |
| (165) | | | -H | -H | |

表-2 (つづき)

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|---|----------------|----------------|---|
| (166) | $ \begin{array}{c} \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array} $ |  | -H | -H |  |
| (167) | $ \begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array} $ |  | -H | -H |  |

【0070】

【表24】

表-2 (つづき)


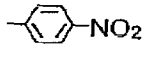
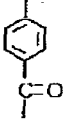
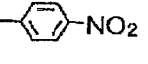
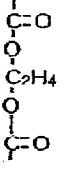
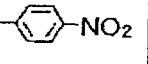
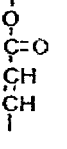
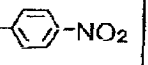
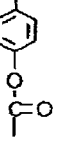
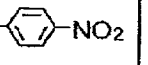
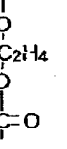
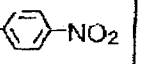
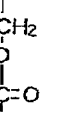
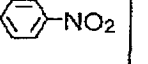
| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|---|
| (168) |  | -H | -H | -H |  |
| (169) |  | -H | -H | -H |  |
| (170) |  | -H | -H | -H |  |
| (171) |  | -H | -H | -H |  |
| (172) |  | -H | -H | -H |  |
| (173) |  | -H | -H | -H |  |
| (174) |  | -H | -H | -H |  |

表-2 (つづき)

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| (175) | | -H | -H | -H | |
| (176) | | -H | -H | -H | |
| (177) | | -H | -H | -H | |
| (178) | | -H | -H | -H | |
| (179) | | -H | -H | -H | |
| (180) | | -H | -H | -H | |
| (181) | | -H | -H | -H | |

表-2 (つづき)

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| (182) | | -H | -H | -H | |
| (183) | | -H | -H | -H | |
| (184) | | -H | -H | -H | |
| (185) | | -H | -H | -H | |
| (186) | | -H | -H | -H | |
| (187) | | -H | -H | -H | |
| (188) | | -H | -H | -H | |

表-2 (つづき)



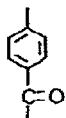

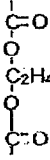

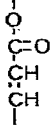

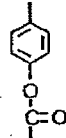

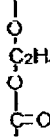

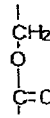

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|---|
| (189) |  | -H | -H | -H |  |
| (190) |  | -H | -H | -H |  |
| (191) |  | -H | -H | -H |  |
| (192) |  | -H | -H | -H |  |
| (193) |  | -H | -H | -H |  |
| (194) |  | -H | -H | -H |  |
| (195) |  | -H | -H | -H |  |

表-2 (つづき)

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| (196) | | -H | -H | -H | |
| (197) | | -H | -H | -H | |
| (198) | | -H | -H | -H | |
| (199) | | -H | -H | -H | |
| (200) | | -H | -H | -H | |
| (201) | | -H | -H | -H | |
| (202) | | -H | -H | -H | |

表-2 (つづき)


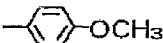

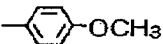
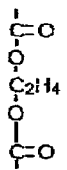
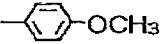
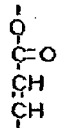

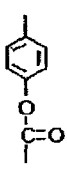
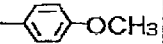
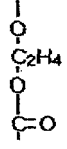
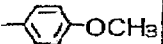
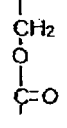
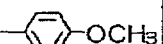
| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|---|
| (203) |  | -H | -H | -H |  |
| (204) |  | -H | -H | -H |  |
| (205) |  | -H | -H | -H |  |
| (206) |  | -H | -H | -H |  |
| (207) |  | -H | -H | -H |  |
| (208) |  | -H | -H | -H |  |
| (209) |  | -H | -H | -H |  |

表-2 (つづき)

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| (210) | | -H | -H | -H | |
| (211) | | -H | -H | -H | |
| (212) | | -H | -H | -H | |
| (213) | | -H | -H | -H | |
| (214) | | -H | -H | -H | |
| (215) | | -H | -H | -H | |
| (216) | | -H | -H | -H | |

表-2 (つづき)


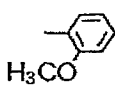

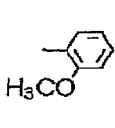
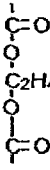
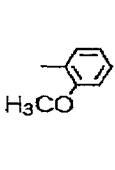
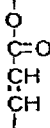
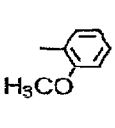

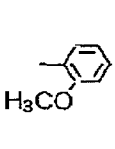
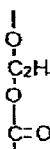
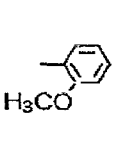
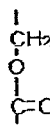
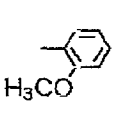
| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|---|
| (217) |  | -H | -H | -H |  |
| (218) |  | -H | -H | -H |  |
| (219) |  | -H | -H | -H |  |
| (220) |  | -H | -H | -H |  |
| (221) |  | -H | -H | -H |  |
| (222) |  | -H | -H | -H |  |
| (223) |  | -H | -H | -H |  |

表-2 (つづき)


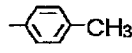
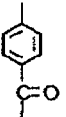
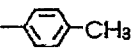
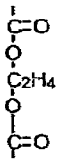
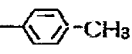
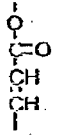
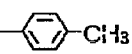
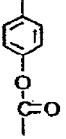
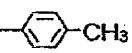
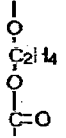
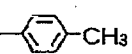
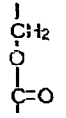
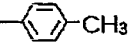
| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|---|
| (224) |  | -H | -H | -H |  |
| (225) |  | -H | -H | -H |  |
| (226) |  | -H | -H | -H |  |
| (227) |  | -H | -H | -H |  |
| (228) |  | -H | -H | -H |  |
| (229) |  | -H | -H | -H |  |
| (230) |  | -H | -H | -H |  |

表-2 (つづき)

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| (231) | | -H | -H | -H | |
| (232) | | -H | -H | -H | |
| (233) | | -H | -H | -H | |
| (234) | | -H | -H | -H | |
| (235) | | -H | -H | -H | |
| (236) | | -H | -H | -H | |
| (237) | | -H | -H | -H | |

【0080】

【表34】

表-2 (つづき)


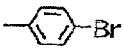
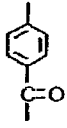
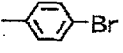
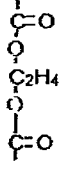
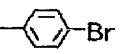
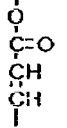
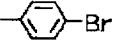

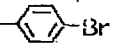
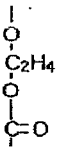
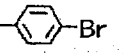
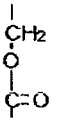
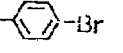
| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|---|
| (238) |  | -H | -H | -H |  |
| (239) |  | -H | -H | -H |  |
| (240) |  | -H | -H | -H |  |
| (241) |  | -H | -H | -H |  |
| (242) |  | -H | -H | -H |  |
| (243) |  | -H | -H | -H |  |
| (244) |  | -H | -H | -H |  |

表-2 (つづき)



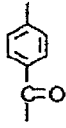

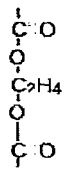
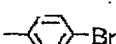
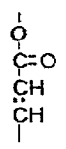
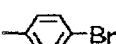

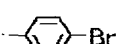
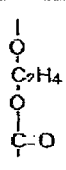

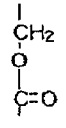

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|------------------|----------------|----------------|---|
| (245) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (246) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (247) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (248) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (249) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (250) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (251) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |

表-2 (つづき)

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|------------------|----------------|----------------|----------------|
| (252) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (253) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (254) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (255) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (256) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (257) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (258) | | -CH ₃ | -H | -H | |

【0083】

【表37】

表-2 (つづき)


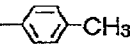
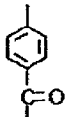
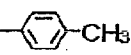
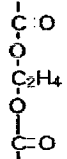
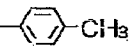
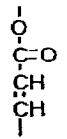
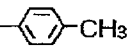
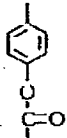
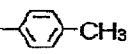
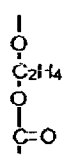
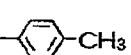
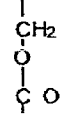
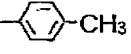
| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|------------------|----------------|----------------|---|
| (259) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (260) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (261) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (262) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (263) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (264) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (265) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |

表-2 (つづき)


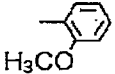
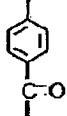
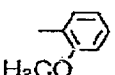
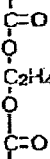
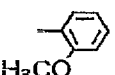
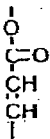
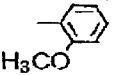
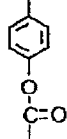
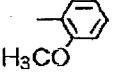
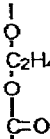
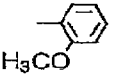
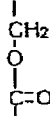
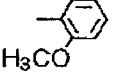
| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|------------------|----------------|----------------|---|
| (266) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (267) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (268) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (269) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (270) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (271) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (272) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |

表-2 (つづき)


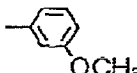

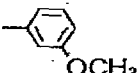
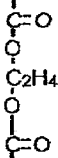
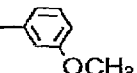
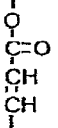
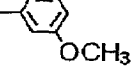
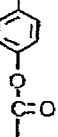
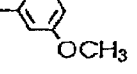
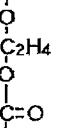
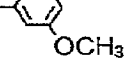
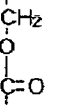
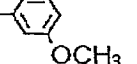
| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|------------------|----------------|----------------|---|
| (273) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (274) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (275) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (276) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (277) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (278) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (279) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |

表-2 (つづき)

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|------------------|----------------|----------------|----------------|
| (280) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (281) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (282) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (283) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (284) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (285) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (286) | | -CH ₃ | -H | -H | |

表-2 (つづき)

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|------------------|----------------|----------------|----------------|
| (287) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (288) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (289) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (290) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (291) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (292) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (293) | | -CH ₃ | -H | -H | |

表-2 (つづき)



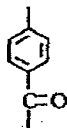

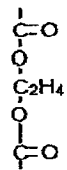

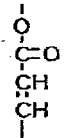



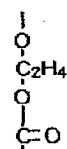

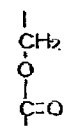

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|------------------|----------------|----------------|---|
| (294) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (295) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (296) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (297) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (298) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (299) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (300) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |

表-2 (つづき)

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|------------------|----------------|----------------|----------------|
| (301) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (302) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (303) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (304) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (305) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (306) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (307) | | -CH ₃ | -H | -H | |

表-2 (つづき)

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|------------------|----------------|----------------|----------------|
| (308) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (309) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (310) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (311) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (312) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (313) | | -CH ₃ | -H | -H | |
| (314) | | -CH ₃ | -H | -H | |

【0091】

【表45】

表-2 (つづき)


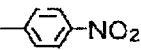

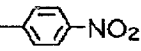
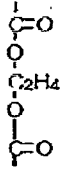
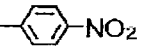
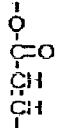
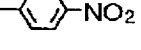

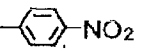
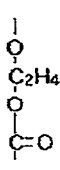
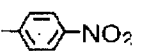
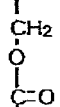
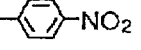
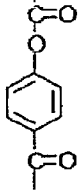

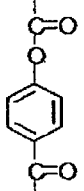
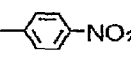
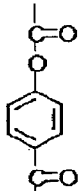

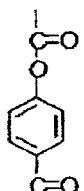

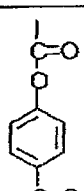
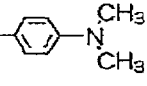
| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|------------------|----------------|----------------|---|
| (315) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (316) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (317) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (318) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (319) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (320) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (321) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |

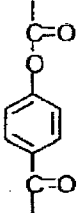
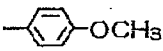
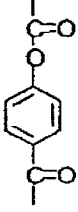
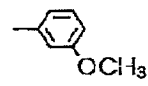
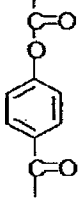
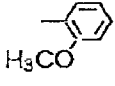

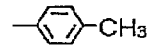
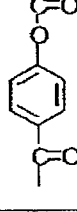

表-2 (つづき)

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|---|
| (322) |  | -H | -H | -H |  |
| (323) |  | -H | -H | -H |  |
| (324) |  | -H | -H | -H |  |
| (325) |  | -H | -H | -H |  |
| (326) |  | -H | -H | -H |  |

【0093】

【表47】

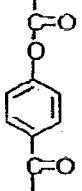
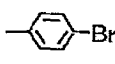
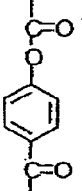

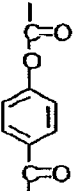
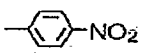
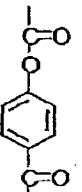
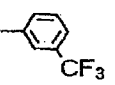
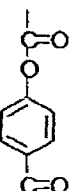
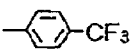
表-2 (つづき)

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|----------------|----------------|----------------|---|
| (327) |  | -H | -H | -H |  |
| (328) |  | -H | -H | -H |  |
| (329) |  | -H | -H | -H |  |
| (330) |  | -H | -H | -H |  |
| (331) |  | -H | -H | -H |  |

【0094】

【表48】

表-2 (つづき)

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|------------------|----------------|----------------|---|
| (332) |  | -H | -H | -H |  |
| (333) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (334) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (335) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (336) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |

【0095】

【表49】

表-2 (つづき)

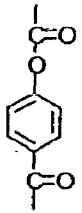

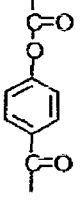

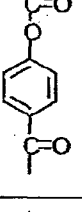
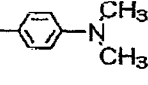
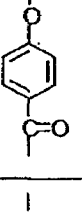
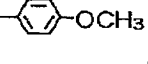
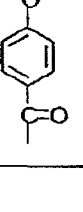
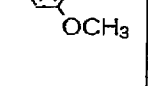
| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|------------------|----------------|----------------|---|
| (337) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (338) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (339) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (340) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (341) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |

表-2 (つづき)

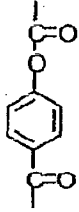
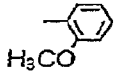
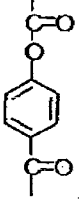
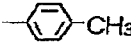
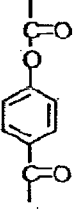
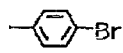
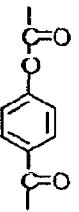
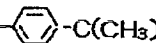
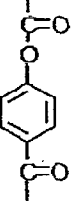
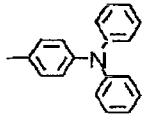
| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|------------------|----------------|----------------|---|
| (342) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (343) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (344) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (345) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |
| (346) |  | -CH ₃ | -H | -H |  |

表-2 (つづき)


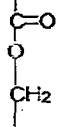

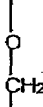




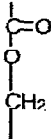

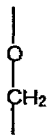



| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|------------------|------------------|----------------|------------------|
| (347) | 直接結合 | -H | -H | -H | -H |
| (348) |  | -H | -H | -H | -H |
| (349) |  | -H | -H | -H | -H |
| (350) |  | -H | -H | -H | -H |
| (351) |  | -H | -H | -H | -H |
| (352) |  | -H | -H | -H | -H |
| (353) |  | -H | -CH ₃ | -H | -H |
| (354) |  | -H | -H | -H | -CH ₃ |
| (355) | 直接結合 | -CH ₃ | -H | -H | -H |
| (356) |  | -CH ₃ | -H | -H | -H |

表-2 (つづき)

| 番号 | Y | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|-------|---|------------------|------------------|----------------|------------------|
| (357) |  | -CH ₃ | -H | -H | -H |
| (358) |  | -CH ₃ | -H | -H | -H |
| (359) |  | -CH ₃ | -H | -H | -H |
| (360) |  | -CH ₃ | -H | -H | -H |
| (361) |  | -CH ₃ | -CH ₃ | -H | -H |
| (362) |  | -CH ₃ | -H | -H | -CH ₃ |

【0099】前記感光性高分子を含有する感光性組成物を用いることにより、T_gが実効的に90℃以上である樹脂層を形成することができる。このように、耐熱性が向上し容易には結晶化しない非晶質薄膜からなる樹脂層を、正孔注入・輸送性の層として用いることにより、特に該層が発光層と接する構成の素子に於いては、発光層との界面での分子の相互拡散を90℃以上の高温下でも十分に抑制することが出来る。

【0100】また本発明の感光性組成物は、更に電子受容性化合物を含有していてもよい。高いT_gを有する感光性高分子と、電子受容性化合物を混合して用いることで、耐熱性と同時に素子の発光特性をも改善することが可能となる。すなわち電子供与性基含有高分子に電子受容性化合物を混合することにより、電荷移動が起こり、結果としてフリーキャリアである正孔が生成し、該層の電気伝導度が高くなる。このような組成の層は、有機層と陽極との電氣的接合を改善することができるため、該層を陽極と接する層、いわゆる正孔注入層として使用した場合、駆動電圧が低下すると同時に連続駆動時の安定性も向上するので特に好ましい。

【0101】電子受容性化合物の含有量は、感光性高分子に対し、0.1～50重量%の範囲にあることが好まし

い。さらに好ましくは、1～30重量%の濃度範囲が実用特性上望ましい。電子受容性化合物は、上述の感光性高分子との間で電荷移動を起こすものであればよいが、本発明者らが検討した結果、感光性高分子のイオン化ポテンシャル：IP（高分子）と、電子受容性化合物（アクセプタ）の電子親和力：EA（アクセプタ）の2つの物性値が、

$IP(\text{高分子}) - EA(\text{アクセプタ}) \leq 0.7 \text{ eV}$ の関係式で表される場合に、本発明の目的に有効であることを見いだした。

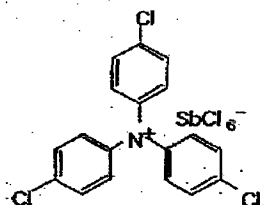
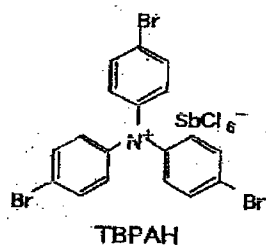
【0102】このことを図4のエネルギー準位図を用いて説明する。一般に、イオン化ポテンシャル及び電子親和力は真空準位を基準として決定される。イオン化ポテンシャルは物質のHOMO（最高被占分子軌道）レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、電子親和力は真空準位にある電子が物質のLUMO（最低空分子軌道）レベルに落ちて安定化するエネルギーで定義される。

【0103】本発明において、図4に示す感光性高分子のHOMOレベルのイオン化ポテンシャルと、電子受容性化合物のLUMOレベルの電子親和力の差が0.7 eV以下であることが好ましい。イオン化ポテンシャルは

光電子分光法で直接測定されるか、電気化学的に測定した酸化電位を基準電極に対して補正しても求められる。後者の方法の場合は、例えば、飽和甘コウ電極 (SCE) を基準電極として用いたとき、
 イオン化ポテンシャル = 酸化電位 (vs. SCE) + 4.3 eV

で表される ("Molecular Semiconductors", Springer-Verlag, 1985年、98頁)。電子親和力は、上述のイオン化ポテンシャルから光学的バンドギャップを差し引いて求められるか、電気化学的な還元電位から上記の式で同様に求められる。

【0104】前記イオン化ポテンシャルと電子親和力の関係式は、酸化電位と還元電位を用いて、高分子の酸化電位-アクセプタの還元電位 ≤ 0.7 eV と表現することもできる。なお IP (高分子) - EA (アクセプタ) の値の下限値は、通常 -0.7 eV 程度である。

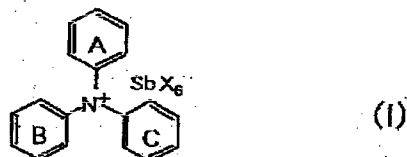


【0109】また、一般式 (I) で表される化合物以外で、本発明の電子受容性化合物として好ましい例を、以下に省略名とともに示す。

【0105】本発明における電子受容性化合物としては、上記関係式を満たすものであれば特に限定はされないが、好ましくは下記一般式 (I)

【0106】

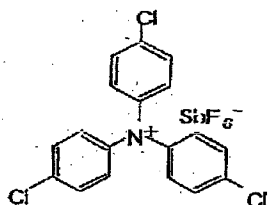
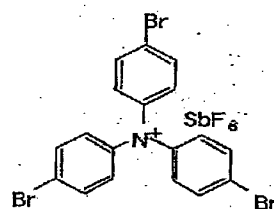
【化8】



【0107】(式中、Xはハロゲン原子を表し、環A、BおよびCは、各々独立に、置換基有していても良いフェニル基を表す。) で表される化合物が挙げられる。前記一般式 (I) で表される電子受容性化合物の具体例としては、以下に示す化合物が挙げられる。

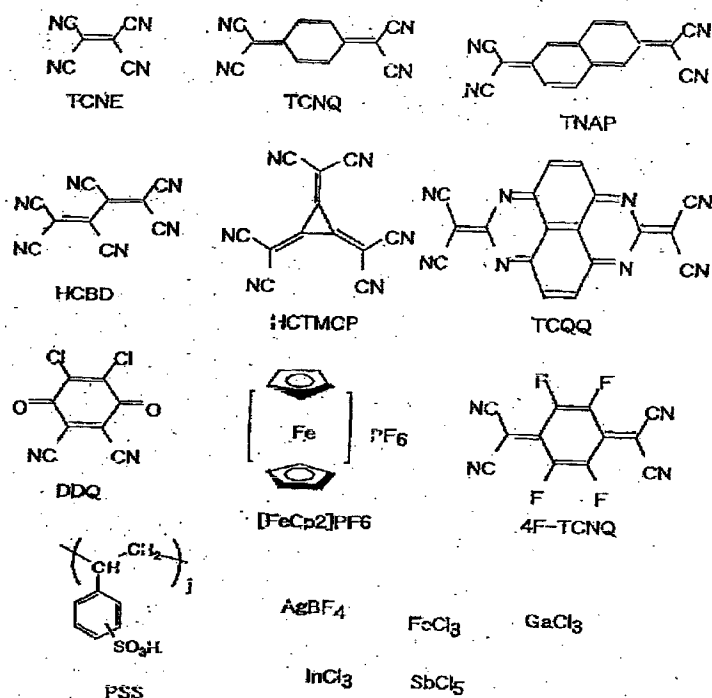
【0108】

【化9】



【0110】

【化10】



【0111】なお本発明の感光性組成物は必要に応じて、該樹脂層や感光性組成物の性能を行わない範囲で、上述の感光性高分子以外のバインダー樹脂や、電子受容性化合物以外の各種添加剤など、他の成分を含有していてもかまわない。つぎに、本発明の有機電界発光素子について、図面を参照しながら説明するが、もちろん本発明の有機電界発光素子は、明細書中に記載した構造（層構成）に限定されない。

【0112】図5は、本発明の有機電界発光素子の一構造例を、模式的に示す断面図であり、本発明の有機電界発光素子は、この構造に限られない。図中、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、5は発光層、7は陰極を各々表わす。以下、図1を用いて、本発明の特徴である「樹脂層」を正孔注入層3として有する素子を例に、本発明を説明する。

【0113】基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が低すぎると、基板を通過する外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板のどちらか片側もしくは両側に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0114】基板1上には陽極2が設けられるが、陽極

2は正孔注入層3への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などは、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる (Appl. Phys. Lett., 60 巻, 2711頁, 1992 年)。陽極2は、異なる物質を積層して形成された多層構造であってもよい。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5～1000 nm、好ましくは10～500 nm 程度である。不透明でよい場合は陽極2は基板1と同程度の厚みでもよい。

【0115】陽極2の上には、本発明の感光性高分子と、必要に応じて電子受容性化合物を含む感光性組成物を用いて形成された正孔注入層3が設けられる。塗布法により正孔注入層を形成する場合、先ず前記感光性高分子と、必要に応じて電子受容性化合物、正孔のトラップ

にならないバインダー樹脂、塗布性改良剤等の添加剤などを混合し、適当な溶剤に溶解して感光性組成物を調製する。これを、スピンコート法やディップコート法など公知の塗布方法により陽極2上に塗布し、乾燥する。次にハロゲンランプなどの露光光源を用い、フォトマスクを介して、乾燥された感光性組成物層に光照射する。不溶化しなかった部分（未硬化部分）を溶媒などで除去することによりパターンニングし、望む図面のパターンを得る（パターン形成）。パターンニングすることにより、素子作製プロセスが簡便になり、また光架橋することにより層が硬化するため、層の耐久性向上にも役立つ。

【0116】図5に示す構造の素子において、正孔注入層3の膜厚は、通常、5～1000nm、好ましくは10～500nmである。なお、本発明の樹脂層を公知の塗布法にて形成する場合、いわゆる塗布ムラが生じ、個々の最小発光単位において樹脂層の膜厚が微妙に異なることが予想される。しかし塗布ムラによる膜厚変動は、通常、設定膜厚の10%以下であり、本発明の樹脂層における膜厚の差異はもっと大きい。つまり本発明では、同色の最小発光単位間での膜厚の差異以上に、異色の最小発光単位間での膜厚に差を設けることになる。

【0117】正孔注入層3の上には発光層5が設けられる。図5の層構成をもつ素子においては、発光層5は、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率よく正孔注入層3の方向に輸送することができる化合物より形成される。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れたトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0118】このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-19493号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体（特開平6-322362号公報）、ビススチリルベンゼン誘導体（特開平1-245087号公報、同2-222484号公報）、ビススチリルアリーレン誘導体（特開平2-247278号公報）、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの金属錯体（特開平8-315983号公報）、シロール誘導体等が挙げられる。

【0119】また、素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、発光層において8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーピングすること（J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年）等が行われており、これは本発明の有機電界発光素子においても有効である。この方法の利点としては、

- 1) 高効率の蛍光色素により発光効率が向上、
 - 2) 蛍光色素の選択により発光波長が可変、
 - 3) 濃度消光を起こす蛍光色素も使用可能、
 - 4) 薄膜性のわるい蛍光色素も使用可能、
- 等が挙げられる。

【0120】なお、これは素子の駆動寿命を改善する目的においても有効である。例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体をホスト材料として、ルブレンに代表されるナフタセン誘導体（特開平4-335087号公報）、キナクリドン誘導体（特開平5-70773号公報）、ペリレン等の縮合多環芳香族環（特開平5-198377号公報）などを、ホスト材料に対して0.1～10重量%ドーピングすることにより、素子の発光特性、特に駆動安定性を大きく向上させることができる。

【0121】発光層5の膜厚は、通常、10～200nm、好ましくは30～100nmである。発光層5も正孔注入層3と同様に塗布方法で形成することができるが、上記したような低分子化合物を用いる場合は、通常は真空蒸着法が用いられる。発光層材料（ホスト材料）に上記ナフタセン誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン等の蛍光色素をドーピングする方法としては、共蒸着による方法と蒸着源を予め所定の濃度で混合しておく方法がある。

【0122】上記各ドーパント（蛍光色素）は、通常発光層の膜厚方向において均一にドーピングされるが、膜厚方向において濃度分布があっても構わない。例えば、正孔注入層との界面近傍にのみドーピングしたり、逆に、陰極界面近傍にドーピングしてもよい。なお、本発明の感光高分子に蛍光性が見られる場合、発光層に用いても良い。その場合は、先に正孔注入層3の項で述べた様に、前記感光性高分子と、必要に応じて他のバインダー樹脂や各種添加剤、蛍光色素などを含む感光性組成物を用い、公知の塗布法にて感光性組成物膜を形成した後、これを露光・現像し、層形成するとよい。本発明の特徴である「樹脂層」を発光層として使用する場合、その好ましい膜厚は色毎に異なるが、通常5～1000nm、好ましくは10～500nmである。

【0123】樹脂層を発光層5として使用する場合は、正孔注入層3を、本発明の感光性組成物を用いて形成してもよいし、また公知の正孔注入・輸送性材料を用いて形成してもよい。発光層5の上には陰極7が設けられる。陰極7は、発光層5に電子を注入する役割を果たす。陰極7として用いられる材料としては、前記陽極2に使用される材料が挙げられる。

【0124】効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

【0125】また、陰極7にインジウム酸化物（ITO）などの透明電極を使用することにより、発光層5で発した光を陰極側に取り出すことができ、また陽極・陰極ともに透明電極を使用することにより、透明な素子とすることも可能であるため、デザイン面等からは好まし

い。陰極7の膜厚は通常、陽極2と同様である。

【0126】低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増すため好ましい。この目的のために、アルミニウム、銀、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。図5の構成の素子では、正孔注入層は陽極から正孔を受けとる（正孔注入）機能と、受けとった正孔を発光層へ運ぶ（正孔輸送）機能を果たしており、発光層は発光機能とともに、陰極から電子を受けとる（電子注入）機能、受けとった電子を発光層中で正孔と結合する所まで運ぶ（電子輸送）機能をも果たしている。しかし本発明の素子の発光特性を向上させるために、例えば図6に示す様に、正孔注入層3と発光層5の間に正孔輸送層4を設けたり、さらには、図7に示す様に電子輸送層6を発光層5と陰極7の間に設けるなど機能毎に層を分ける構造、すなわち機能分離型の素子にすることも可能である。

【0127】図6及び図7の機能分離型素子において、図1の構成の素子と同様に本発明の感光性高分子を含む層を、正孔注入層3として形成し、該正孔注入層3と発光層5の間に別途正孔輸送層4を設けても良いし、本発明の感光性高分子を含む層を正孔輸送層4として、別途設けられた正孔注入層3と発光層5の間に設けても良い。

【0128】正孔輸送層4の材料は、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。また、正孔注入層3からの正孔注入効率が高いとなお好ましい。そのためには正孔移動度が大きく安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時或使用時に発生しにくいことが要求される。さらにイオン化ポテンシャルが小さいと、より好ましい。また、発光層と直接接する層であるために、発光を消光する物質が含まれていないことが望ましい。

【0129】このような正孔輸送材料としては、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン（特開平5-234681号公報）、4,4',4''-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物（J. Lum. n., 72-74巻、985頁、1997年）、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物（Chem. Commun., 2175頁、1996年）、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物（Synth. Metals, 91巻、209頁、1997年）等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0130】上記の化合物以外に、正孔輸送層4の材料として、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン（特開平7-53953号公報）、テトラフェニル

ルベンジジンを含有するポリアリーレンエーテルサルホン（Polym. Adv. Tech., 7巻、33頁、1996年）等の高分子材料が挙げられる。上記材料を塗布法あるいは真空蒸着法により前記正孔注入層3上に積層することにより正孔輸送層4を形成する。

【0131】塗布法の場合は、前述の正孔注入層3と同様に形成できる。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常50重量%以下が好ましい。真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合せて置かれた、正孔注入層3が形成された基板1上に正孔輸送層4を形成させる。

【0132】正孔輸送層4の膜厚は、通常、10~300nm、好ましくは30~100nmである。この様に薄い膜を一樣に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。図7に示すように、発光層5の上にさらに電子輸送層6を積層することにより、有機電界発光素子の発光効率をさらに向上させることができる。この電子輸送層6に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。この様な電子輸送材料としては、既に発光層材料として挙げた8-ヒドロキシキノリンのアルミ錯体、オキサジアゾール誘導体（Appl. Phys. Lett., 55巻、1489頁、1989年他）やそれらをポリメタクリル酸メチル（PMM A）等の樹脂に分散した系（Appl. Phys. Lett., 61巻、2793頁、1992年）、フェナントロリン誘導体（特開平5-331459号公報）、2-ヒプチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン（Phys. Stat. Sol. (a), 142巻、489頁、1994年）、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層6の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0133】さらに、陰極と有機層（図5および図6の構造では発光層5、図7では電子輸送層6）の界面にLiF、 Li_2O 等の極薄膜（0.1~5nm）を挿入することにより、素子の効率を更に向上させることができるので好ましい（Appl. Phys. Lett., 70巻、152頁、1997年；IEE Trans. Electron. Devices, 44巻、1245頁、1997年）。

【0134】尚、図5とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極7、発光層5、正孔注入層3、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図6及び図7に示した各層構成とは逆の順に積層することも可能である。

【0135】本明細書は、日本出願特願2000-60045（平成12年3月6日出願）および特願2000-158072（平成12年5月29日出願）に基づいて作成されており、両出願の内容は本願に継承されている。

【0136】

【実施例】次に、本発明を合成例および実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

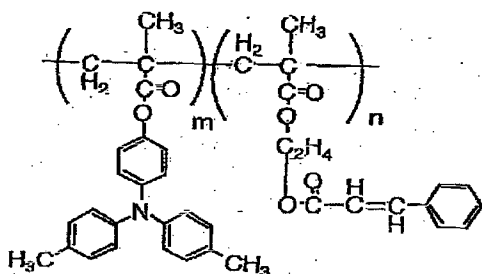
実施例1

表-1の重合構造単位(33)、および表-2の重合構造単位(156)含有高分子の製造例を以下に述べる。

【0137】2-シンナモイルロキシエチルメタクリレート1.9g、4-(N,N-ビス(4-メチルフェニル))アミノフェニルメタクリレート2.4gを17mlの乾燥トルエンに溶かし、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)64mgを加え、窒素下、107℃で7時間重合させた。反応終了後、メタノール150ml中に反応溶液を放出し、析出した薄灰色粗生成物をテトラヒドロフランに溶解させ、多量のメタノール中に放出、再沈させ、精製し、1.8gの薄灰色粉末状の物を得た。収率は43%であった。構造を以下に示す。

【0138】

【化11】



【0139】このポリマーの数平均分子量は3900であり、重量平均分子量は32000であった。1H-NMRにより、組成比m:n=1:1であることを確認した。1H-NMRスペクトルを図8に示す。セイコー電子社製DSC-20により示差熱分析測定したところT_gは91℃と高い値を示した。

試験例1

アセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、およびUV/オゾン洗浄を行ったガラス基板上に、実施例1にて得られた高分子を、下記の条件でスピンコートした：

| | |
|---------|------------|
| 溶媒 | クロロホルム |
| 塗布液濃度 | 20 [mg/ml] |
| スピナ回転数 | 1000 [rpm] |
| スピナ回転時間 | 30 [秒] |
| 乾燥条件 | 窒素雰囲気常温乾燥 |

上記のスピンコートにより、可視光領域において透明な170nmの膜厚の均一な薄膜が形成された。この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを理研計器(株)製の紫外線電子分析装置(AC-1)を用いて測定したところ、5.25 eVの値を示した。薄膜の吸収スペクトルから求めた、この高分子の光学的バンドギャップは3.19 eVだったので、電子親和力は2.06 eVとなる。

【0140】次に、同様に処理したガラス基板上に、実施例1にて得られた高分子と、電子受容性化合物であるTBPAAH(トリス(4-プロモフェニル)アルミニウムヘキサクロロアンチモネート)とを含む塗布液(感光性組成物)を下記条件でスピンコートした：

| | |
|---------|------------|
| 溶媒 | クロロホルム |
| 本発明高分子 | 107mg |
| TBPAAH | 7.4mg |
| 塗布液濃度 | 11 [mg/ml] |
| スピナ回転数 | 2000 [rpm] |
| スピナ回転時間 | 30 [秒] |
| 乾燥条件 | 大気中常温乾燥 |

上記のスピンコートにより膜厚40nmの均一な、TBPAAHを6.5重量%含む、可視光領域において透明な薄膜が形成された。

【0141】なお、上記電子受容性化合物TBPAAHについては、還元電位は1.06 eV (vs SCE)と報告されているので、電子親和力は5.36 eVとなる。従って、上記芳香族アミノ基含有高分子のイオン化ポテンシャルとの差は-0.11 eVである。

試験例2

実施例1にて得られた高分子と、蛍光色素であるクマリン510を含む塗布液(感光性組成物)を調製し、下記条件で、ガラス基板上にスピンコートした：

| | |
|---------|------------|
| 溶媒 | クロロホルム |
| 本発明高分子 | 49.4mg |
| クマリン510 | 4.4mg |
| 塗布液濃度 | 13 [mg/ml] |
| スピナ回転数 | 500 [rpm] |
| スピナ回転時間 | 60 [秒] |
| 乾燥条件 | 大気中常温乾燥 |

上記のスピンコートにより、クマリン510を8.2重量%含む、膜厚200nmの均一な薄膜が形成された。この薄膜試料を、紫外線露光装置(ウシオ電機(株)製UX-1000SM)を用いて、キセノンランプを光源とし、フォトマスクを介して波長366nmの光を3J/cm²照射した後、クロロホルムを20重量%含む2-プロパノール溶液で1分現像した。停止液として2-プロパノールを用いてパターン形成した。

【0142】この膜に365nmの紫外線ランプを照射したところ、フォトマスクのパターン通りにクマリン510の発光が見られ、パターン形成された薄膜層が形成されていることが確認された。

実施例2

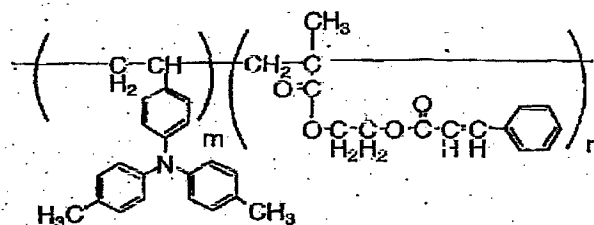
表-1の重合構造単位(5)および表-2の重合構造単位(156)含有高分子の製造例を以下に述べる。

【0143】2-シンナモイロキシエチルメタクリレート0.4g、4-(N,N-ビス(4-メチルフェニル))アミノステレン0.5gを12mlの乾燥トルエンに溶かし、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)31mgを加え、窒素下、107℃で5時間重合させた。反応終了後、

メタノール150ml中に反応溶液を放出し、析出した薄灰色粗生成物をテトラヒドロフランに溶解させ、多量のメタノール中に放出、再沈させ、精製し、0.3gの薄黄色粉末状の物を得た。収率は22%であった。構造を以下に示す。

【0144】

【化12】



【0145】このポリマーの数平均分子量は4200であり、重量平均分子量は7200であった。1H-NMRにより、組成比m:n=2.3:1であることを確認した。1H-NMRスペクトルを図9に示す。セイコー電子製DSC-20により示差熱分析測定したところT_gは98℃と高い値を示した。

試験例3

アセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、およびUV/オゾン洗浄を行った後ガラス基板上に実施例2にて得られた高分子を、下記の条件でスピンコートした：

溶媒 クロロホルム

塗布液濃度 10 [mg/ml]

スピナ回転数 2000 [rpm]

スピナ回転時間 30 [秒]

乾燥条件 大気雰囲気常温乾燥

上記のスピンコートにより、膜厚60nmの均一な薄膜が形成された。この薄膜試料を、紫外線露光装置(ウシオ電機(株)製UX-1000SM)を用いて、キセノンランプを光源とし、フォトマスクを介して波長366nmの光を4J/cm²照射した後、クロロホルムを20重量%含む2-プロパノール溶液で1分現像した。停止液として2-プロパノールを用いてパターン形成した。この膜に紫外線ランプを照射したところ、フォトマスクのパターンが形成されていることが確認された。

【0146】試験例4

実施例2にて得られた高分子19mgと、電子受容性化合物であるTBPAAH(トリス(4-ブロモフェニル)アルミニウムヘキサクロアンチモネート)2mgを1,2-ジクロロエタン4mlに溶解した後、0.2μmのPTFEメンブランフィルターで濾過し、感光性組成物を得た。これをITO付きガラス基板上に1500rpmでスピンコートし、乾燥窒素中で1時間乾燥した。乾燥

塗布膜の膜厚は40nmであった。この上に膜厚80nmの銀膜を蒸着して電極を形成し、試料を作成した。

【0147】得られた試料につき、電圧特性を測定した。結果を図10に示す。感光性組成物を用いて形成された樹脂層の導電率は $8.5 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、つまり抵抗率は $1.2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

実施例3

図5に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

【0148】ガラス基板上1にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を120nm堆積したもの(ジオマテック社製；電子ビーム成膜品；シート抵抗15Ω)を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターニングして陽極2を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。実施例1にて得られた本発明高分子を以下の条件で上記ITO基板上にスピンコートして、室温で90分間自然乾燥することにより、60nmの膜厚の均一な薄膜が形成された。

【0149】

溶媒 クロロホルム

塗布液濃度 20 [mg/ml]

スピナ回転数 1000 [rpm]

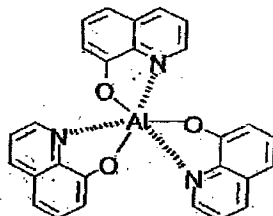
スピナ回転時間 30 [秒]

乾燥条件 窒素雰囲気常温乾燥

得られた薄膜に対し窒素雰囲気下、紫外線露光装置(試験例2と同じもの)を用いて2J/cm²で露光を行い、光架橋して正孔注入層3を形成した。

【0150】次に、正孔注入層3を形成した基板を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr (約2.

7×10^{-4} Pa) 以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたセラミックるつぽに入れた発光層5の材料、以下の構造式に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体、



(E-1)

【0152】の蒸着を行った。この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体のるつぽ温度は $304 \sim 324$ °Cの範囲で制御し、蒸着時の真空度は 2.3×10^{-6} Torr (約 3.1×10^{-4} Pa)、蒸着速度は $0.1 \sim 0.7$ nm/秒で、蒸着された発光層の膜厚は75nmであった。上記の発光層5を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0153】ここで、発光層5までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr (約 2.7×10^{-4} Pa) 以下になるまで排気した。続いて、陰極7として、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時蒸着法によって膜厚44nmとなるように蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度 1×10^{-5} Torr (約 1.3×10^{-3} Pa)、蒸着時間3分20秒で行った。また、マグネシウムと銀の原子比は10:1.5とした。さらに続いて、装置の真空を破らないで、アルミニウムをモリブデンボートを用いて40nmの膜厚でマグネシウム・銀合金膜の上に積層して陰極7を完成させた。アルミニウム蒸着時の真空度は 1.5×10^{-5} Torr (約 2.0×10^{-3} Pa)、蒸着時間は1分20秒であった。以上のマグネシウム・銀合金とアルミニウムの2層型陰極の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0154】以上の様にして、 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。得られ

$\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ (E-1)

【0151】

【化13】

た素子の特性を表-3に示す。

参考例1

正孔注入層3を形成する際に、露光による光架橋を行わなかったこと以外は実施例3と同様に素子を製造した。これらの素子の発光特性を表-3に示す。表-3において、発光輝度は $250\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度での値、発光効率率は $100\text{cd}/\text{m}^2$ での値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、電圧は $100\text{cd}/\text{m}^2$ での値を各々示す。

【0155】実施例4

正孔注入層3に、実施例2で得られた本発明高分子を用いた他は、実施例3と同様に素子を作製した。この素子の発光特性を表-3に示す。

参考例2

正孔注入層3に、実施例2で得られた本発明高分子を用いた他は、参考例1と同様に素子を作製した。この素子の発光特性を表-3に示す。

【0156】表-3における実施例3と参考例1、および実施例4と参考例2（それぞれ、同じ材料・層構成で、感光性組成物層が光架橋しているか否かのみ異なる素子）の発光輝度、発光効率、輝度/電流の値を比較すると、本発明の感光性高分子を含む感光性組成物にて形成された正孔注入層3が光架橋することによって、素子特性は低下していないことがわかる。

【0157】

【表53】

表-3

| | 発光輝度 [cd/m ²] @250mA/cm ² | 発光効率 [lm/W] @100cd/m ² | 輝度/電流 [cd/A] |
|------------|--|---|-----------------|
| 参考例1 (架橋前) | 1942 | 0.83 | 2.83 |
| 実施例3 (架橋後) | 1821 | 0.86 | 2.95 |
| 参考例2 (架橋前) | 5091 | 1.39 | 3.23 |
| 実施例4 (架橋後) | 5765 | 1.34 | 3.36 |

【0158】実施例5

図6に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。ガラス基板1上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を120nm堆積したもの(ジオマテ

ック社製；電子ビーム成膜品；シート抵抗 15Ω)を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターンニングして陽極2を形成した。

【0159】パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。実施例1で得られた本発明高分子とTBPAHの混合溶液を以下の条件で上記ITO基板上にスピコートして、120℃で60分間乾燥することにより、60nmの膜厚の均一な薄膜が形成された。

【0160】

| | |
|--------|------------|
| 溶媒 | クロロホルム |
| 本発明高分子 | 107mg |
| TBPAH | 7.4mg |
| 塗布液濃度 | 11 [mg/ml] |
| スピナ回転数 | 2000 [rpm] |

スピナ回転時間 30 [秒]

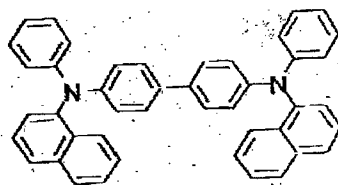
乾燥条件 大気中常温乾燥

得られた薄膜に対し、窒素雰囲気下、紫外線露光装置（試験例2と同じもの）を用いて5 J/cm²で露光を行い、光架橋して正孔注入層3を形成した。

【0161】次に、正孔注入層3を形成した基板を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が2×10⁻⁶Torr（約2.7×10⁻⁴Pa）以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたセラミックろつぽに入れた4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（H-1）

【0162】

【化14】



(H-1)

【0163】を加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は2.8×10⁻⁶Torr（約3.7×10⁻⁴Pa）で、膜厚20nmの膜を正孔注入層3の上に積層して正孔輸送層4を完成させた。引き続き、発光層5以降は実施例3と同様に作製した。以上の様にして、2mm×2mmのサイズの発光面積部

分を有する有機電界発光素子が得られた。得られた素子の発光特性を表-4に示す。

【0164】

【表54】

表-4

| | 発光輝度 [cd/m ²] @250mA/cm ² | 発光効率 [lm/W] @100cd/m ² |
|-----------|--|---|
| 実施例5(架橋後) | 2756 | 0.96 |

【0165】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子は、樹脂層の膜厚を制御することにより、低分子蒸着膜を用いた場合と較べて、素子における光路長制御（光干渉効果の有効利用）が容易である。また、本発明の感光性組成物を用いて形成された層は、各色の最小発光単位につき独立に膜厚制御することが容易であるため、色毎に、発光波長の干渉を効果的に起こさせるよう設計することが簡単にできる。

【0166】また感光性高分子として、重合構造単位（II）および（III）を含む高分子を使用することにより、これを含む感光性組成物を用いて形成された樹脂層は、フォトリソグラフィ工程によりパターンニングしても、有機電界発光素子としての特性が劣化せず、生産性と、素子としての各種特性を両立させることができる。従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）や面発光体としての特徴を生かした光源（例え

ば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、特に、高耐熱性が要求される車載用表示素子としては、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電界発光素子における、光干渉効果を説明する図。

【図2】青、緑、赤に対応する発光波長における光干渉特性を示す図。

【図3】光干渉効果の有無による、有機電界発光素子の発光スペクトル形状の相違を示す図。

【図4】イオン化ポテンシャルと電子親和力の関係を示したエネルギー準位図。

【図5】本発明の有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【図6】本発明の有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図7】本発明の有機電界発光素子の別の例を示した模

式断面図。

【図8】実施例1にて得られた本発明高分子の1H-NMRスペクトル。

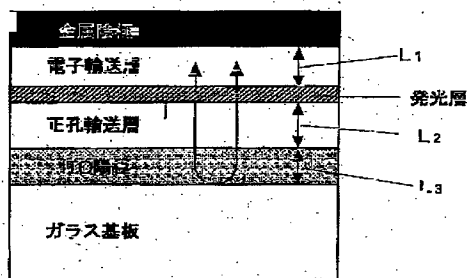
【図9】実施例2にて得られた本発明高分子の1H-NMRスペクトル。

【図10】試験例4にて得られた試料の電圧特性を示す図。

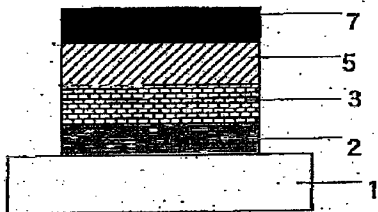
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極

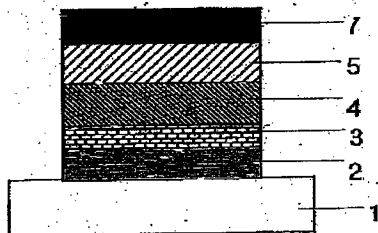
【図1】



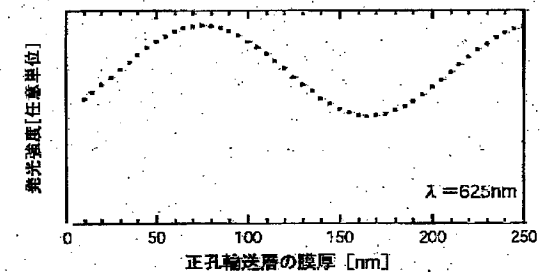
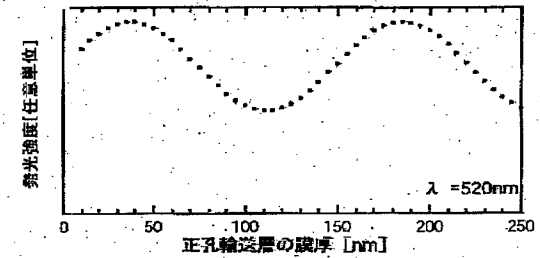
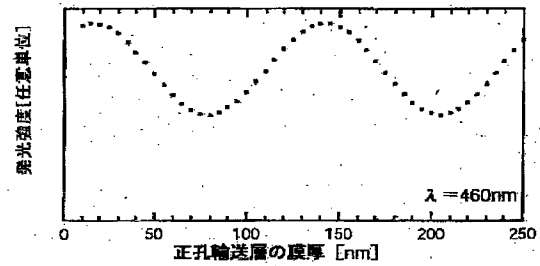
【図5】



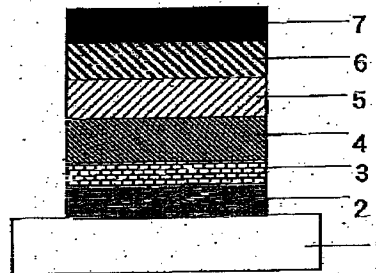
【図6】



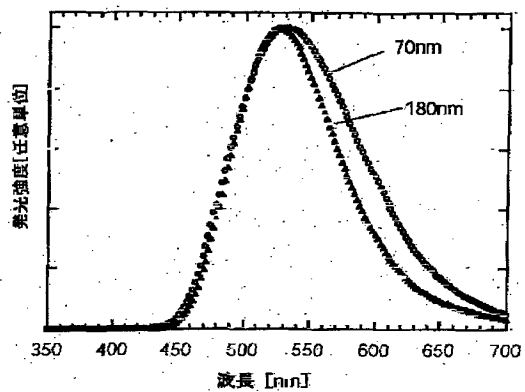
【図2】



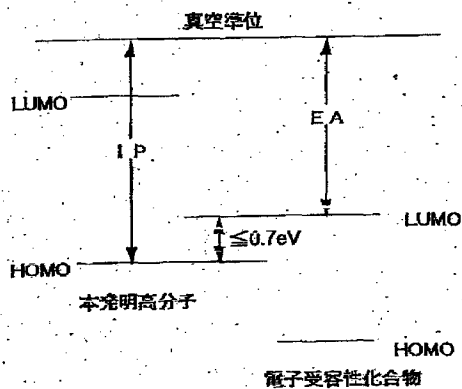
【図7】



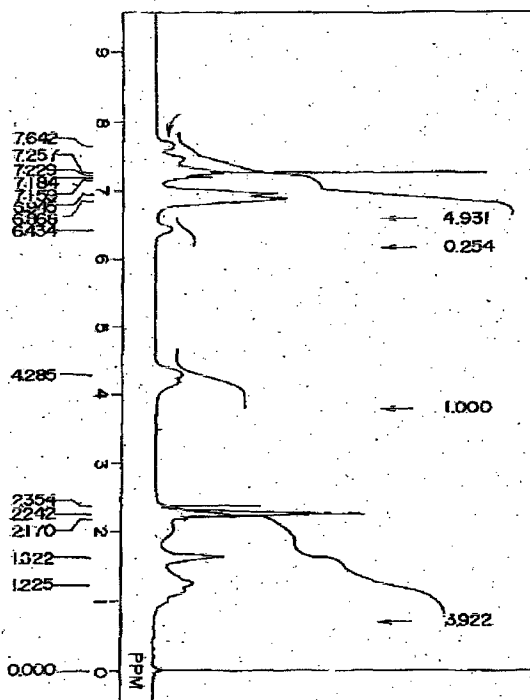
【図3】



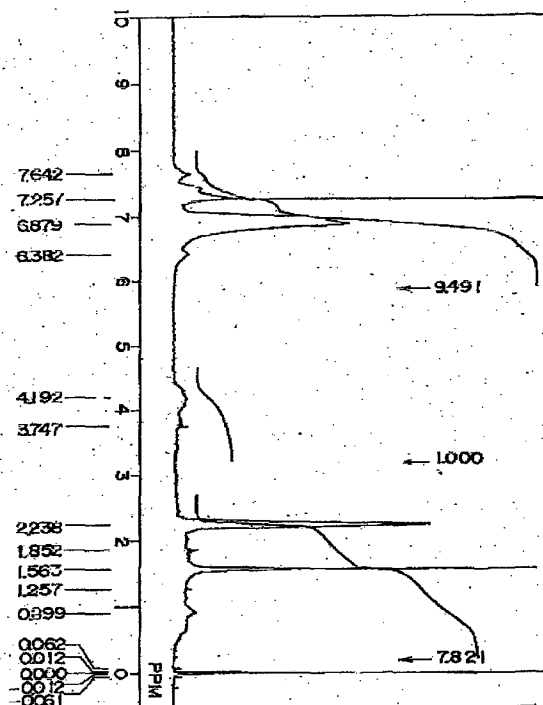
【図4】



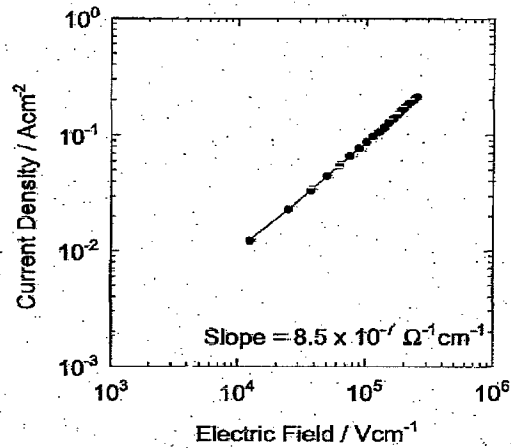
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H 0 5 B 33/12
33/14

識別記号

F I

H 0 5 B 33/12
33/14

(参考)

B
B

(72)発明者 緒方 朋行

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB18 BA06

CA01 CB01 DA01 DB03 EB00
FA01

4J002 AA071 BC101 BE041 BF011
BG031 BG071 EN136 FD206
GP03

4J100 AB07P AB07Q AG08P AG15P
AL08P AL08Q BA04Q BA12P
BA15P BA46Q BC43P BC43Q
BC44Q CA04 JA37 JA38